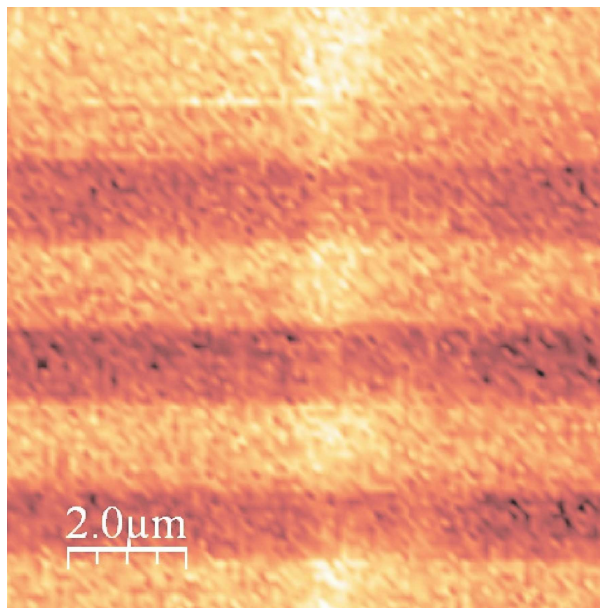


Über den Einfluss akustischer Oberflächenwellen auf die physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Augsburg
vorgelegt von
Markus Egid Regler
aus Ingolstadt



Lehrstuhl für Experimentalphysik I
Institut für Physik
Universität Augsburg
Dezember 2009

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Achim Wixforth
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Christine Kuntscher
Tag der Einreichung:	21.12.2009
Tag der mündlichen Prüfung:	12.02.2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Kohlenstoffnanoröhren	9
2.1	Struktur und Herstellung von KNR	9
2.2	Elektronische Eigenschaften	12
2.3	Optische Eigenschaften	15
2.4	KNR-Metall-Kontakte	18
2.4.1	Tunnelbarrieren	18
2.4.2	Schottky-Barrieren	19
2.4.3	Verbesserung der KNR-Metall-Kontakte	21
3	Niederdimensionaler Transport	23
3.1	Allgemeines	23
3.2	1D-Systeme	24
3.3	0D-Systeme	26
4	Akustische Oberflächenwellen	31
4.1	Theoretische Beschreibung	31
4.2	Anregung von Oberflächenwellen	34
4.3	Substratmaterialien	35
4.3.1	„weißes“ Lithiumniobat	35
4.3.2	„schwarzes“ Lithiumniobat	36
4.3.3	Quarz	38
4.4	Einkopplung des HF-Signals	40
4.5	Akustoelektrischer Stromtransport	43
4.5.1	Komponenten des akustoelektrischen Stroms	43
4.5.2	Die Weinreich-Relation	46
5	Präparation von KNR-Kontakten	47
5.1	Positionierung durch Dielektrophorese	47
5.2	SAW-basierte Ausrichtung	56
5.3	Verbesserung der Kontakte durch Annealing	58
6	Transportmessungen	65
6.1	Feldeffekttransistor	65
6.2	Stromsättigung bei metallischen KNR	67
6.3	Metall-HL-Übergang	69

6.4	Transport bei tiefen Temperaturen	72
6.5	Stufenweiser Stromanstieg	75
7	Akustoelektrischer Transport	81
7.1	Transport in metallischen KNR	81
7.2	Gateabhängigkeit bei halbleitenden KNR	84
7.3	Bestimmung der Ladungsträgermobilität mit SAW	87
7.4	Stromtransport bei tiefen Temperaturen	88
8	SAW-kontrollierte PL von KNR	97
8.1	PL und Rekombination von Exzitonen	98
8.1.1	Nichtstrahlende Rekombination von Exzitonen	99
8.1.2	Einfluss elektrischer Felder	101
8.2	Photolumineszenzspektroskopie	103
8.2.1	Proben	103
8.2.2	Messaufbau	105
8.2.3	Vorgehensweise bei den Messungen	106
8.3	Ortsaufgelöste APD-Messungen	107
8.4	Frequenz und Leistung	108
8.4.1	Frequenzabhängigkeit und Polarisierung	108
8.4.2	Amplitudenabhängigkeit	109
8.4.3	Interpretation	112
8.5	Wellenlängenaufgelöste Messungen	120
8.6	Fazit und Ausblick	123
9	Zusammenfassung	125
A	Probenherstellung	129
A.1	Allgemeines	129
A.2	tube-on-metal	129
A.3	metal-on-tube	130
B	KNR-Lösungen	133
C	Probenlisten	135
C.1	Proben für Transportexperimente	135
C.2	Proben für PL-Experimente	137
C.3	Substratparameter	137

Kapitel 1

Einleitung

Sehr dünne Fasern aus Kohlenstoff wurden bereits in den 1970er und 1980er Jahren untersucht. 1985 entdeckten Kroto et. al. die Fullerene und im Zuge dessen wurde auch die Existenz von Kohlenstoffnanoröhren (KNR) als Grenzfall der Kohlenstofffilamente und Fullerenmoleküle diskutiert. 1991 wurden die Nanoröhren zum ersten Mal nachgewiesen und wegen ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften und potentiellen Anwendungen entwickelten sie sich rasch zu einem stark bearbeiteten Forschungsgebiet.

Kohlenstoffnanoröhren verfügen über eine hohe Stabilität und Zugfestigkeit. Sie besitzen große elektrische und Wärmeleitfähigkeit und weisen je nach Struktur metallische oder halbleitende Leitungseigenschaften auf.

Bei einer Länge von wenigen Mikro- bis sogar Millimetern besitzen sie nur einen Durchmesser von wenigen Nanometern. Aufgrund dieses starken Einschlusses in zwei Dimensionen stellen Kohlenstoffnanoröhren ideale, natürliche 1-dimensionale Strukturen dar und damit ein Modellsystem, an dem die entsprechenden physikalischen Eigenschaften im Stromtransport und in der Optik sehr gut untersucht werden können.

Inzwischen ist die Herstellung von ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit hoher Reinheit möglich, so dass industrielle Anwendungen immer mehr in Reichweite rücken.

Einige Anwendungen wurden schon in der Praxis erprobt. Bereits vorgestellt wurden Bildschirme in denen Nanoröhren wegen ihres hohen Aspektverhältnisses als Feldemitter verwendet werden. Ein anderes Beispiel ist ein transparenter Lack mit einer Beimischung von Nanoröhren, der auf Windschutzscheiben von Autos aufgetragen wird. Über das entstehende Nanoröhrennetzwerk kann die Scheibe geheizt werden, was besonders für Frontscheiben nützlich ist, da der Durchblick gewahrt bleibt.

Aufgrund ihrer Stabilität können Kohlenstoffnanoröhren als AFM-Spitzen verwendet werden oder - etwas utopischer - als Zugseil für einen Weltraumaufzug. Durch das große Verhältnis von Volumen zu Oberfläche sind die Leitfähigkeit und die optischen Eigenschaften sehr empfindlich gegenüber ihrer Umgebung und stellen damit sensorische Anwendungen in den Raum.

Die größten Erwartungen hegt allerdings die Mikroelektronik. Den größten Wert haben die Röhren in ihrem Potential, als bottom-up-Methode für die Herstellung

von mikrominiaturisierten Schaltkreisen dienen zu können. Halbleitende Kohlenstoffnanoröhren können als hocheffektive Feldeffekttransistoren genutzt werden, metallische Röhren bilden extrem gute Leiterbahnen. In KNR generierte Quantenpunkte mit definierten Zuständen (z.B. geladen - ungeladen) werden als Grundlage für das Quantencomputing angesehen und logische Schaltungen basierend auf KNR wurden bereits gezeigt.

Daher ist die gezielte Positionierung von Kohlenstoffnanoröhren auf den jeweiligen Substraten, ihre optimale Kontaktierung und die Herstellung von Röhren mit bestimmten Eigenschaften Gegenstand aktueller Forschung. Gerade in letzter Zeit wurden dort große Fortschritte erzielt.

Wellen an der Grenzfläche zwischen Medien sind ebenfalls seit langem bekannt, bereits Lord Rayleigh beschrieb 1885 Erdbebenwellen, die in ihren mechanischen Eigenschaften den nach ihm benannten Wellenmoden an der Oberfläche von Kristallen entsprechen.

Auf piezoelektrischen Materialien können akustische Oberflächenwellen sehr leicht durch geeignete Elektroden angeregt werden. Deren räumliche Struktur definiert gleichzeitig die Frequenzantwort, wodurch maßgeschneiderte Frequenzfilter möglich sind. So sind akustische Oberflächenwellen längst in unseren Alltag eingekehrt, in jedem Handy sind entsprechende Bauteile zu finden.

Die weiteren Anwendungen von Oberflächenwellen sind vielfältig. In der Mikrofluidik bewegen Oberflächenwellen mit relativ geringem Aufwand kleinste Flüssigkeitsmengen. Sie werden dazu verwendet zu mischen, zu sortieren und zu transportieren. „Lab-on-chip“ ist hier das Stichwort, das all diese Anwendungen zusammenfasst und im Fokus aktueller Forschungsaktivitäten steht.

Da auf piezoelektrischen Materialien die Oberflächenwelle auch von einem elektrischen Potential begleitet wird, treten auch starke Wechselwirkungen zwischen der Oberflächenwelle und Elektronensystemen auf. Oberflächenwellen transportieren Ladungen (akustoelektrischer Effekt) und manipulieren Potentiallandschaften (Einzelelektronentransport).

Wechselwirkungen mit zweidimensionalen Elektronensystemen wurden in der Vergangenheit ebenso untersucht wie der Einfluss auf eindimensionale Strukturen, dabei sind Ratschen-Effekte genauso möglich wie Ladungspumpen. Allerdings ist nicht nur der Ladungstransport eine interessante Eigenschaft der Oberflächenwellen. Ganz allgemein eignen sich akustische Oberflächenwellen als Werkzeug zur Vermessung und Manipulation von quantenmechanischen Zuständen in niederdimensionalen Systemen (etwa beim Quanten-Hall-Effekt). Besondere Anwendungen bieten sich auch im Zusammenhang mit der Photonik. Mittels Oberflächenwellen können in 2DES erzeugte Exzitonen dissoziiert und Elektronen und Löcher getrennt transportiert werden. Die Welle trägt die beiden Teile in 0D-Strukturen, wo diese rekombinieren und ein Photon aussenden. Das Ergebnis ist eine getaktete Ein-Photon-Quelle.

In dieser Arbeit wird das System Kohlenstoffnanoröhre mit der akustischen Oberflächenwelle kombiniert, um die Wechselwirkungen zwischen diesen Komponenten zu untersuchen. Dabei sollen einerseits die Grundlagen für KNR- und SAW-basierte nanoskalige Bauteile erarbeitet werden, andererseits ist die Oberflächen-

welle auch als Werkzeug für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren geeignet.

Üblicherweise werden KNR-Proben auf einem Siliziumsubstrat hergestellt, das für Lithographie und Tieftemperaturexperimente gut geeignet ist. Für die Erzeugung von Oberflächenwellen sind allerdings piezoelektrische Substrate wie Lithiumniobat ($LiNbO_3$) notwendig. Es ist also notwendig, die Voraussetzungen für die Umsetzung solcher Bauteile auf diesen Substraten schaffen, und daher wurde auch die Präparation der Proben auf dem oftmals nicht sehr gutmütigen Material $LiNbO_3$ einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Der akustoelektrische Stromtransport in Kohlenstoffnanoröhren wurde bisher speziell im Hinblick auf den Einzelelektronentransport untersucht. Es sind aber auch die akustoelektrischen Effekte oder allgemein der Transport in eindimensionalen Strukturen von Interesse. Dazu gehören zum Beispiel die Erzeugung von dynamischen Quantenpunkten oder der Einfluss von eindimensionalen Elektronensystemen auf die Welle selbst, wie sie analog schon in 2D-Systemen gezeigt wurden. Die optischen Eigenschaften von KNR spielen vor allem im Zusammenhang mit der Optoelektronik eine Rolle. Dabei sind die Vorgänge bei der exzitonenischen Anregung von KNR nach wie vor nicht vollständig verstanden. Akustische Oberflächenwellen eröffnen einen neuen Zugang zu den optischen Eigenschaften der Nanoröhren und können helfen, die Vorgänge besser zu verstehen. Vor allem die starken lokalen elektrischen Felder, die eine SAW auf der Substratoberfläche erzeugt, lassen einen großen Einfluss auf die energetische Struktur der KNR erwarten (Stark-Verschiebung).

Kapitel 2 beschäftigt sich mit dem Aufbau und den Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren. Dabei wird nicht nur auf elektrische und optische Eigenschaften eingegangen, sondern auch auf die Eigenheiten der Kontaktierung und Präparation.

In *Kapitel 3* wird ein kurzer Überblick über den elektrischen Transport in niederdimensionalen Systemen gegeben.

Den akustischen Oberflächenwellen widmet sich *Kapitel 4*. Hier wird einerseits ein Einblick in die Erzeugung und Physik von Oberflächenwellen eröffnet, andererseits werden auch unterschiedliche Substratmaterialien und der akustoelektrische Transport thematisiert.

Kapitel 5 fasst die Ergebnisse für die Präparation von KNR-Bauteilen zusammen. Dazu zählen die Positionierung der KNR durch Dielektrophorese und mit Hilfe von Oberflächenwellen. Hinzu kommt die Herstellung geeigneter Kontakte zwischen Metallelektroden und KNR.

Die Verwendbarkeit von $LiNbO_3$ als Substratmaterial wird in *Kapitel 6* anhand von Stromtransportmessungen demonstriert.

In *Kapitel 7* schließlich wird der akustoelektrische Effekt in Kohlenstoffnanoröhren bei verschiedenen Randbedingungen untersucht. Die Abhängigkeit des Stromes von der Leistung, der Temperatur oder der KNR-Sorte spielt hier eine Rolle. Der Einfluss von Oberflächenwellen auf die Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren ist der Inhalt von *Kapitel 8*. Dabei wird die Änderung in der Lumineszenz in Anwesenheit von Oberflächenwellen untersucht und mögliche Mechanis-

men als Ursachen diskutiert.

Nähere Angaben zur Präparation und den verwendeten Nanoröhren finden sich im Anhang.

Kapitel 2

Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren (KNR, engl. *carbon nanotubes*, *CNT*) stellen ein noch relativ junges Gebiet in der physikalischen Forschung dar. Vor rund 17 Jahren wurden sie entdeckt [1] und in den Folgejahren intensiv untersucht. Durch die hervorstechenden Eigenschaften in mechanischer und elektronischer Hinsicht bieten KNR eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Aufgrund der Tatsache, dass die Röhren um ein Vielfaches stabiler sind als etwa Stahl, wäre etwa die Verwendung als Spitze eines Rastertunnelmikroskops denkbar. Die elektrische Leitfähigkeit übertrifft die von Kupfer, deswegen ist der Einsatz von metallischen KNR als Leiterbahnen und von halbleitenden Röhren als Transistoren naheliegend.

Als natürliche eindimensionale Systeme bilden sie ein ideales Experimentiergebiet um die Eigenschaften solcher Gebilde zu untersuchen. In diesem Kapitel werden neben dem Aufbau von KNR auch deren elektronische Struktur und die optischen Eigenschaften betrachtet. Dabei wird ein Überblick über die wichtigsten Charakteristika der KNR gegeben. Ausführlichere Beschreibungen finden sich in Büchern wie [2, 3, 4].

2.1 Struktur und Herstellung von KNR

Bereits der Name beschreibt das Aussehen von Kohlenstoffnanoröhren sehr prägnant. Es handelt sich um kleine Röhren, die sich aus Kohlenstoffatomen zusammensetzen und bei einer Länge von meist einigen Mikrometern nur einen Durchmesser in der Größenordnung von Nanometern haben. Es existieren sowohl einwandige KNR (sog. *single-walled carbon nanotubes*, *SWNT*) als auch mehrwandige KNR (sog. *multi-walled carbon nanotubes*, *MWNT*). Letztere bestehen aus mehreren Röhren, die zwiebelschalenartig ineinander geschachtelt sind.

KNR bilden damit neben Diamant, Graphit und Graphen eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs und sind mit den Buckminster-Fullerenen verwandt.

Nachdem bereits in den 1970er und 80er Jahren über die Existenz von Kohlenstoffnanoröhren als Grenzfall für Kohlenstofffasern spekuliert wurde [5], entdeckte 1991 Iijima die ersten KNR mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop [1]. Diese sind vom mehrwandigen Typus und wurden in einer Bogenentladung produziert, die eigentlich zur Synthese von Buckyballs vorgesehen war.

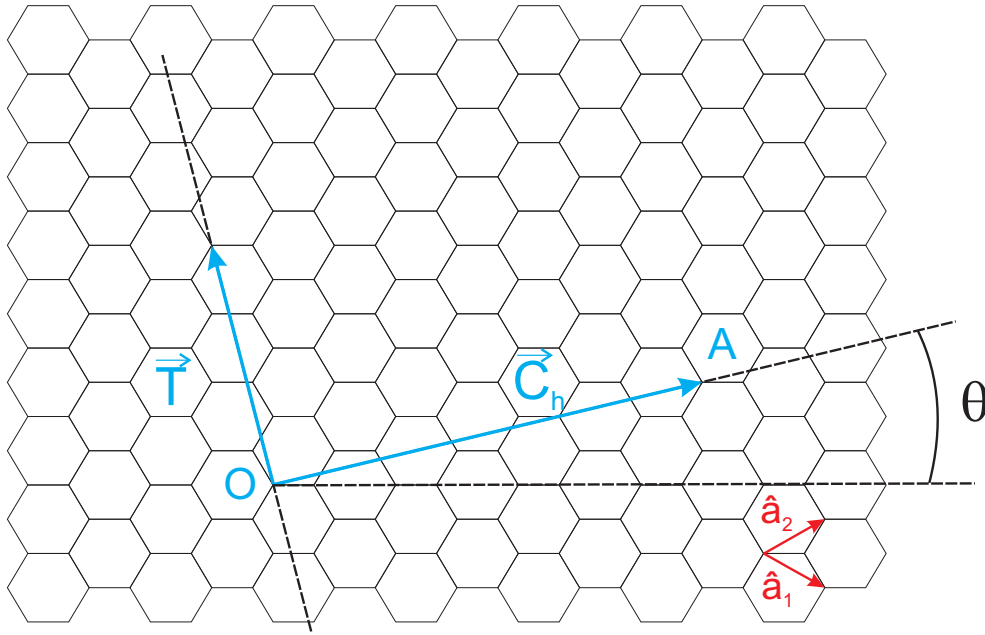


Abbildung 2.1: Eine einatomare Schicht Graphit wird entlang des Chiralitätsvektors \vec{C}_h aufgerollt. Die entstehende KNR wird durch Koeffizienten der Basisvektoren \hat{a}_1 und \hat{a}_2 eindeutig beschrieben. In diesem Fall handelt es sich um eine (2,5)-Nanoröhre, deren Einheitszelle durch den Translationsvektor \vec{T} bestimmt wird.

Zusammen mit den Vorhersagen über die potentiellen elektronischen Eigenschaften der neuartigen Moleküle, die im nächsten Kapitel besprochen werden, führte die nun vorhandene Möglichkeit der KNR-Produktion zu großen Anstrengungen, die vielversprechenden neuen Anwendungen zu realisieren.

Die räumliche Struktur einer einwandigen KNR lässt sich sehr einfach beschreiben, indem man eine monoatomare Kohlenstoffschicht (sogenanntes *Graphen*) betrachtet, die aufgerollt eine KNR ergibt. Eine solche ist in Abb. 2.1 dargestellt. Den Umfang der Röhre bildet nach dem Aufrollen der *Chiralitätsvektor* \vec{C}_h , der die beiden Punkte O und A verbindet. \vec{C}_h kann als Vielfaches der beiden Basisvektoren des hexagonalen Gitters \hat{a}_1 und \hat{a}_2 ausgedrückt werden

$$\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \quad (2.1)$$

Es ist damit nur die Angabe der beiden Indizes n und m notwendig, um die räumliche Struktur einer KNR zu beschreiben. Man spricht dann von (n, m) -Nanoröhren. In Abb. 2.1 sind außerdem der *chirale Winkel* θ und der *eindimensionale Translationsvektor* \vec{T} eingezeichnet.

Das aus \vec{T} und \vec{C}_h gebildete Rechteck stellt die 1D-Einheitszelle einer KNR dar. Für θ gilt

$$\theta = \arctan[\sqrt{3}n/(2m + n)] \quad (2.2)$$

Für $n = m$ erhält man $\theta = 30^\circ$ und man spricht von *armchair* Nanoröhren, während $(n, 0)$ -Nanoröhren mit $\theta = 0^\circ$ als *zigzag* bezeichnet werden. Alle anderen möglichen Röhren nennt man *chiral*.

Der Durchmesser einer KNR errechnet sich zu

$$d = \sqrt{3}a_{C-C}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}/\pi = C_h/\pi \quad (2.3)$$

wobei a_{C-C} die Bindungslänge zweier Kohlenstoffatome im Graphengitter darstellt ($a_{C-C} = 1.42\text{\AA}$)

In den Jahren nach ihrer Entdeckung wurde eine Vielzahl von Produktionsmethoden entwickelt, die es ermöglichen sowohl ein- als auch mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren herzustellen. Dazu gehören etwa die Erzeugung von Röhren in *Bogenentladungen*, die *Laserablation* oder die *chemische Gasphasenabscheidung* (engl. *Chemical Vapor Deposition, CVD*). Gemeinsam ist allen, dass ein kohlenstoffhaltiges Ausgangsmaterial bei hohen Temperaturen (je nach Methode zwischen 500 und 6000°C) zerlegt wird und die C-Atome an nanoskaligen Katalysatorpartikeln aus Chrom, Nickel, Kobalt oder Eisen kondensieren und dort die Röhren bilden.

In letzter Zeit wurde besonders das gerichtete Wachstum entwickelt, bei dem die Röhren gezielt über zwei Elektroden gewachsen werden. Dazu werden Katalysatoren auf den Elektroden platziert und das Wachstum beispielsweise durch elektrische Felder geführt. Um nicht die gesamte Probe aufheizen zu müssen, kann eine punktuelle Heizung auch durch Stromfluss durch den Katalysatorpunkt erreicht werden [6].

Im Allgemeinen ist das Ergebnis für alle beschriebenen Methoden aber ein rußartiges Pulver, das neben den Kohlenstoffnanoröhren auch amorphen Kohlenstoff, Graphit und Katalysatormetalle enthält. Die Aufreinigung dieses Rußes wird in der Literatur vielfältig beschrieben. Essentielle Bestandteile sind aber eine Behandlung mit Säure, die die Katalysatoren von den Röhren abtrennt, sowie ein Tempersschritt, durch den die amorphen Kohlenstoffe entfernt werden. Dadurch sind Reinheitsgrade über 90% möglich [7, 8, 9, 10, 11].

Zum Aufbringen auf Substrate werden KNR meist in Lösung gebracht. Da es sich dabei um hydrophobe Moleküle handelt, die in Wasser Bündel und Knäuel bilden, ist die Verwendung von reinem Wasser als Lösungsmittel nicht möglich. Durch die Zugabe von Triton-X oder Sodiumdodecylsulfat (SDS), beides bipolare Moleküle, erhalten die Röhren eine hydrophile Hülle und werden in Wasser löslich. Weitere Lösungsmittel sind Isopropanol oder Dimethylformamid (DMF). Durch Behandlung mit Ultraschall wird die Lösung in der Flüssigkeit unterstützt und eine nachfolgende Zentrifugierung hilft, übrige Katalysatoren und amorphe Reste zu entfernen. Zurück bleibt eine leicht trübe Lösung.

2.2 Elektronische Eigenschaften

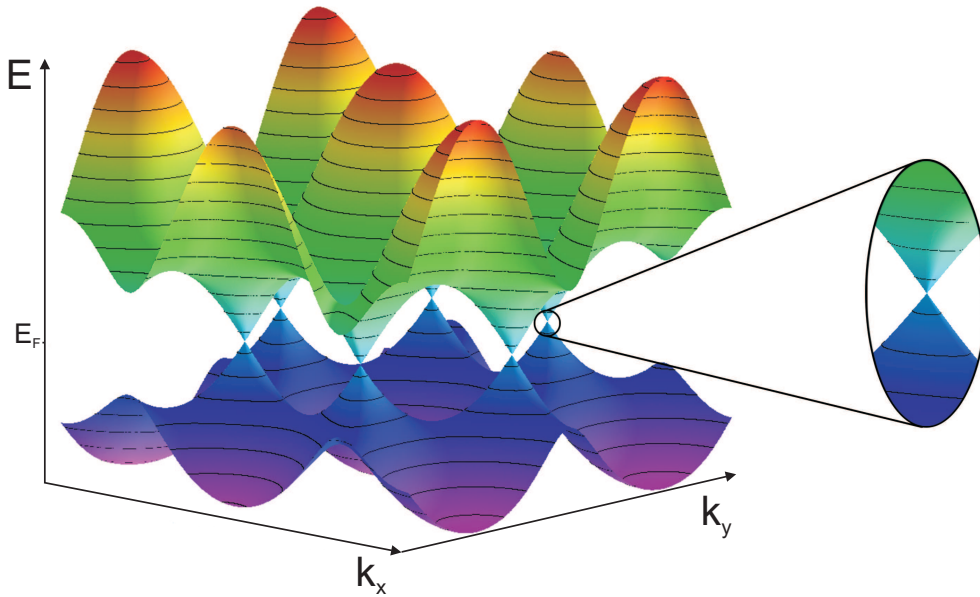


Abbildung 2.2: Die Bandstruktur von Graphen in der ersten Brillouinzone. Die Vergrößerung zeigt die Dispersionsrelation in der Nähe eines K-Punktes. Aus [12].

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die räumliche Struktur der KNR von Graphen ausgehend erläutert. Auch zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren ist dieses Material ein geeigneter Ausgangspunkt. Die Energiedispersion von Graphen lässt sich mit Hilfe der sogenannten Tight-Binding-Näherung für Elektronen berechnen und lautet

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a_{C-C}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a_{C-C}}{2}\right) + 4 \left[\cos\left(\frac{k_y a_{C-C}}{2}\right) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

$\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}$ ist das Überlappintegral, k_x und k_y die Komponenten des Wellenvektors \vec{k} [13]. Die so errechnete Relation ist in Abb. 2.2 über der ersten Brillouinzone zu sehen.

In der Nähe der K-Punkte (sprich: für kleine Energien) zeigt die Relation näherungsweise lineares Verhalten bezüglich der k -Vektoren. Wie in der Hervorhebung von Abb. 2.2 deutlich wird, hat die Dispersionsrelation an den K-Punkten die Form zweier Kegel, die mit ihren Spitzen aufeinander stehen. Dort liegt auch das Fermi-niveau. Die Fermi-fläche ist somit zu einem Punkt entartet, man spricht bei Graphen daher auch von einem *zero-gap*-Halbleiter.

Beim Aufrollvorgang zur KNR kommt eine weitere Randbedingung für die erlaubten Zustände ins Spiel. Für die Bewegung entlang des Umfangs der Nanoröhre muß der Umfang ein Vielfaches der Wellenlänge des Elektrons sein. Dies ist gleichbedeutend mit

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = n \cdot 2\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5)$$

Diese Dimensionsreduzierung führt zu einer weiteren Energiequantisierung und aus dem 2D-Leiter Graphen wird eine eindimensional leitende Kohlenstoffnanoröhre, was sich auch in den erlaubten Zuständen im k -Raum widerspiegelt. Abb.

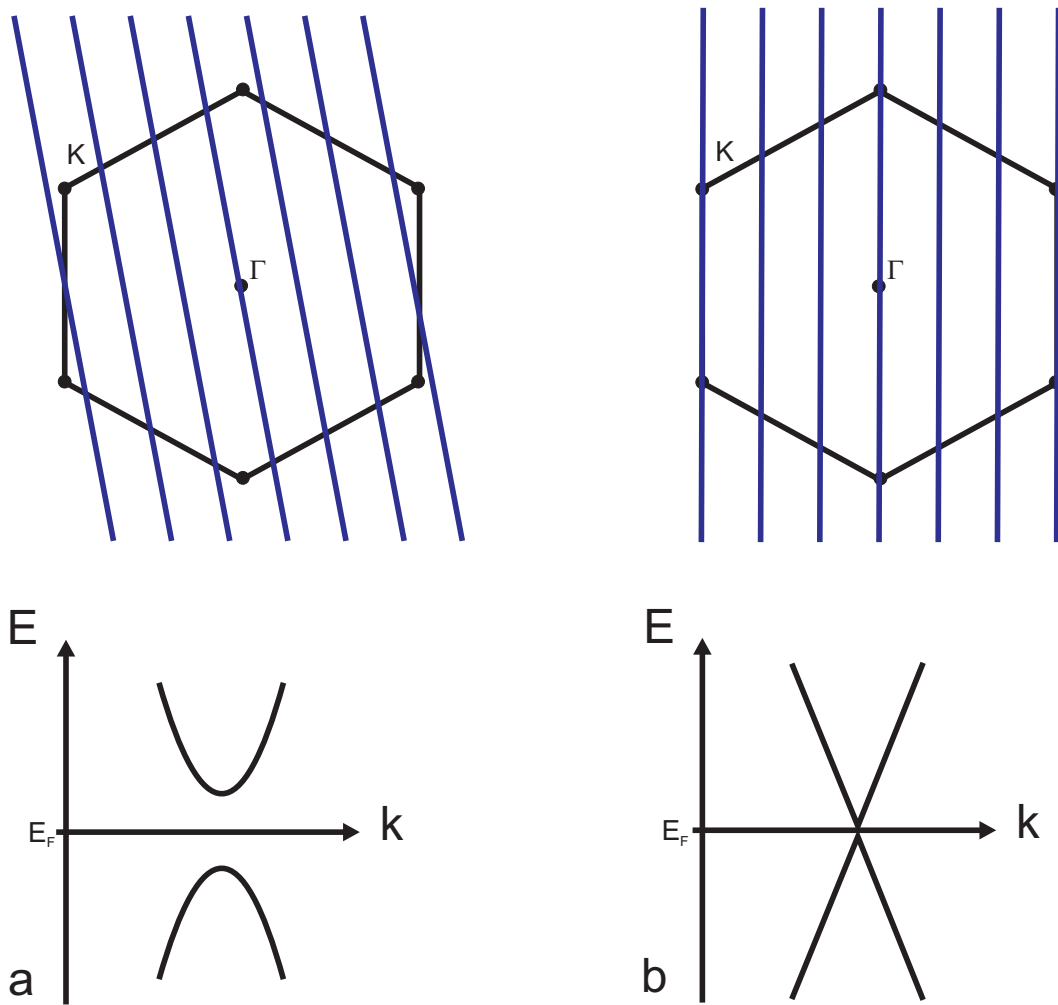


Abbildung 2.3: Oben ist die erste Brillouin-Zone von Graphen gezeigt. Die erlaubten Zustände für (a) halbleitende und (b) metallische Kohlenstoffnanoröhren sind als dunkelblaue Linien eingezeichnet. Unten sind entsprechend die ersten Subbänder nahe der Fermienergie skizziert.

2.3 zeigt die erste Brillouinzone von Graphen (Hexagone). Erlaubt sind für Graphen alle Zustände auf der Zeichenebene. Durch die Energiequantisierung bei KNR reduzieren sich diese Zustände zu Linien.

Die Energiedispersion einer Kohlenstoffnanoröhre entspricht nun Schnitten durch die Energiedispersion von Graphen entlang dieser Linien. In der Nähe der K-Punkte und für niedrige Energien um die Fermienergie sieht sie aus wie in Abb. 2.3 jeweils unten skizziert. Schneidet eine solche Linie einen K-Punkt wie in Abb. 2.3b gezeigt, besitzt die Röhre bei der Fermienergie eine endliche Zustandsdichte und sie weist (halb)-metallisches Leitungsverhalten auf. Liegt der K-Punkt nicht auf einer solchen Linie (Abb. 2.3a), existiert eine Bandlücke und die Nanoröhre ist halbleitend.

Die entsprechenden Zustandsdichten (*density of states, DOS*) sind in Abb. 2.4 dargestellt. Rechts ist die DOS für eine (10,1)-KNR (metallisch) aufgezeichnet. Im Gegensatz zu dieser besitzt eine halbleitende (10,0)-KNR im Bereich der Fermienergie keine endliche DOS (linkes Bild). Deutlich treten hier die van Hove

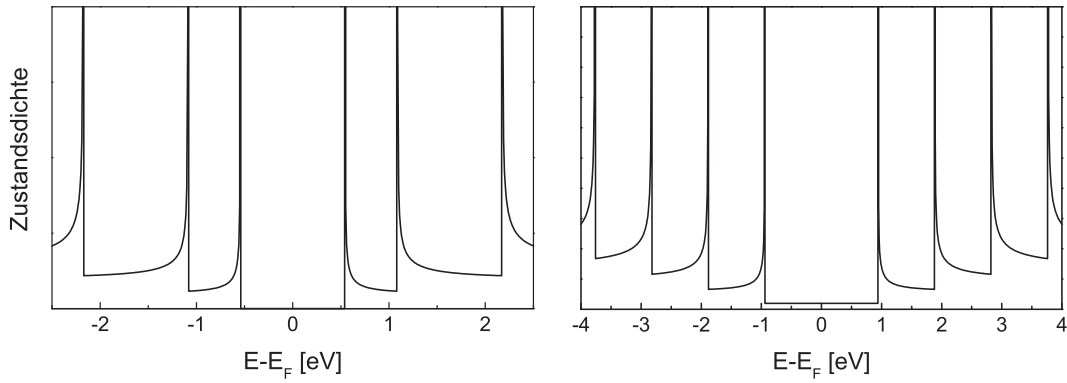


Abbildung 2.4: Zustandsdichten für eine halbleitende (10,0) (links) und eine metallische (10,1) (rechts) Kohlenstoffnanoröhre. (Berechnung mit *CNTbands*, Version 2.2 auf www.nanohub.org [14], basierend auf [15].)

Singularitäten auf, die den eindimensionalen Leitungscharakter der KNR noch einmal unterstreichen.

Welche Sorte KNR vorliegt, wird also durch die Aufrollrichtung bestimmt. Da der Umfangsvektor durch die Indizes (n, m) bestimmt wird (Gl. 2.1), lassen sich auch die Leitungseigenschaften auf die Indizes zurückführen:

$$\begin{aligned}
 n - m &= 3i & i &= 0 & \text{metallisch} \\
 n - m &= 3i & i &= 1, 2, 3, \dots & \text{halb-metallisch} \\
 n - m &\neq 3i & i &= 1, 2, 3, \dots & \text{halbleitend}
 \end{aligned}$$

Rein statistisch sollte also ein Drittel der produzierten Nanoröhren metallische Eigenschaften aufweisen und zwei Drittel halbleitend sein. Die hier als halbmetallisch bezeichneten Röhren weisen eine sehr kleine sekundäre Bandlücke auf, die von der Krümmung der Röhre herrührt und bei Raumtemperatur nicht nachweisbar ist. Üblicherweise werden sie ebenfalls zu den metallischen Röhren gezählt.

Die Größe der Bandlücken E_g hängt stark vom Durchmesser d der Nanoröhren ab. Für halbleitende KNR gilt in erster Näherung [16, 17]

$$E_g \propto \frac{\gamma_0 a_{C-C}}{d} \quad (2.6)$$

Die Bandlücken bewegen sich damit im Bereich von einigen hundert meV. Für halbmetallische Kohlenstoffnanoröhren erhält man [18]

$$E_{g,sek} \propto \frac{\gamma_0 a_{C-C}^2}{d^2} \cos 3\theta \quad (2.7)$$

und erreicht Größenordnungen von einigen meV. Durch das Eingehen des Winkels θ wird deutlich, dass nicht nur der Durchmesser sondern auch die Chiralität der Röhre (wie auch in 2.6) eine Rolle spielt.

Für *bottom-up*-Bauteile in der Elektronik bietet dieser Dualismus zwischen Metall

und Halbleiter außergewöhnliche Möglichkeiten. Denkbar wäre etwa eine Schaltung mit Transistoren aus halbleitenden und Zuleitungen aus metallischen Nanoröhren, die direkt auf einem Substrat gewachsen wird. Dazu notwendig ist aber eine Möglichkeit KNR eines bestimmten Typus gewollt herstellen zu können. Eine solche Technologie stand bisher noch nicht zur Verfügung, doch kürzlich wurde in über das bevorzugte Wachstum von metallischen KNR mit einem Anteil von bis 91% berichtet [19]. Dies bedeutet einen weiteren wichtigen Schritt in der Handhabung von KNR als Material für die Mikrotechnik.

2.3 Optische Eigenschaften

Regt man in Halbleitern Elektronen in das Leitungsband an, können sie nach einer gewissen Lebensdauer mit den im Valenzband verbleibenden Löchern rekombinieren und die freiwerdende Energie als Photonen aussenden. Dieser Effekt wird *Lumineszenz* genannt. Geschieht die Anregung durch Licht, spricht man von *Photolumineszenz* (PL), die in Kohlenstoffnanoröhren 2002 in [20] zum ersten Mal nachgewiesen wurde.

Bei der quantenmechanischen Behandlung solcher Licht-Materie-Wechselwirkungen wird die Lichtwelle als kleine Störung des Materialsystems betrachtet (siehe [21]). Demzufolge kann für einen Absorptionsvorgang mit Fermis Goldener Regel die Übergangsrate für ein Elektron von einem Anfangszustand i zu einem Endzustand f berechnet werden:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega) \quad (2.8)$$

Darin geht direkt die Zustandsdichte $g(\hbar\omega)$ ein, zusammen mit dem Matrixelement des Übergangs M :

$$M = \langle i | H' | f \rangle = \int \psi_f^*(\mathbf{r}) H'(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Die Störung wird durch H' beschrieben, ψ_i und ψ_f sind die Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand und \mathbf{r} ist der Ortsvektor des Elektrons. Der Betrag $|M|$ stellt das Dipolmoment des Übergangs dar.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ist also besonders hoch, wenn die Zustandsdichte groß ist. In eindimensionalen Strukturen wie Kohlenstoffnanoröhren sind die optischen Eigenschaften daher sehr stark von den van Hove Singularitäten an den Bandkanten der Subbänder geprägt.

Die Subbänder von Valenz- bzw. Leitungsband werden mit c_1, c_2, \dots bzw. v_1, v_2, \dots bezeichnet, die jeweiligen Übergänge entsprechend mit E_{xx} (Abb. 2.5a).

Für Licht, das entlang der Achse der KNR polarisiert ist, sind die Übergänge zwischen Subbändern mit gleichen Indizes erlaubt (E_{11}, E_{22}, \dots). Bei Polarisierung senkrecht zur Achse sind Übergänge zwischen Subbändern möglich, deren Indizes sich um eins unterscheiden. Allerdings sind diese nur sehr schwach ausgeprägt [22, 23, 24].

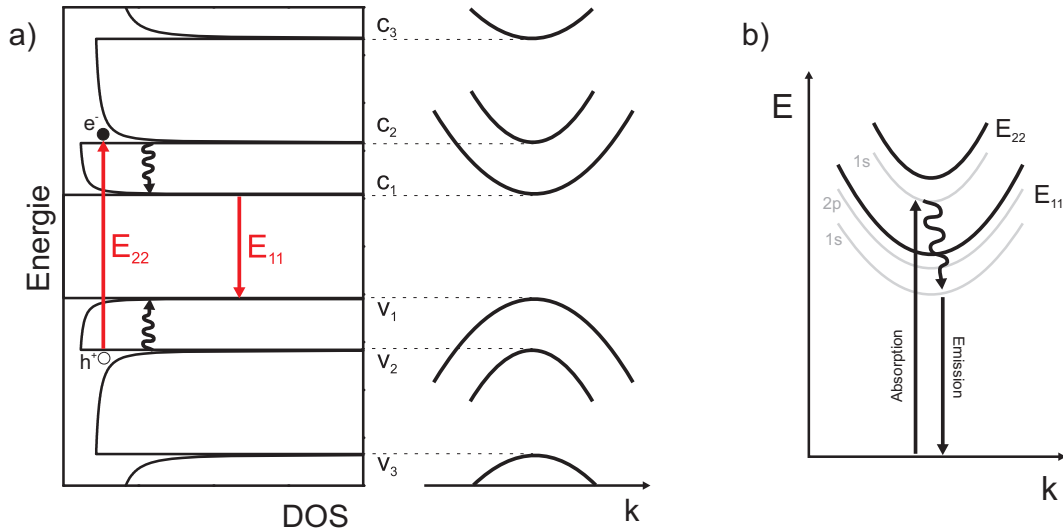


Abbildung 2.5: a) Die Subbänder in Leitungs- und Valenzband werden mit c_x bzw. v_x bezeichnet, die Übergänge zweier entsprechender Subbänder mit E_{xx} . Bei einem Absorptionsvorgang wird ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband gehoben (E_{22}), ein Loch bleibt zurück. Die Teilchen relaxieren an die jeweiligen Bandkanten (gewellte Pfeile), rekombinieren E_{11} und senden dabei ein Photon aus. b) Hier sind diese Vorgänge im Exzitonenbild dargestellt. Grau sind die Exzitonzustände eingezeichnet.

Damit ein Elektron durch Absorption eines Photons vom Valenz- in das Leitungsband gehoben werden kann, muss für die Energie des Photons $\hbar\omega > E_g$ gelten. In Abb. 2.5 ist der E_{22} -Übergang als Beispiel für eine Absorption eingezeichnet. Bei der Absorption bleibt im Valenzband ein Loch zurück. Dieses Elektron-Loch-Paar relaxiert daraufhin zur jeweiligen Bandkante und rekombiniert dort unter Aussendung eines neuen Photons (E_{11}), das dementsprechend eine größere Wellenlänge besitzt als das absorbierte (Stokes-Shift).

In diesem Bild für Band-zu-Band Übergänge werden Elektronen und Löcher als freie Teilchen betrachtet, die sich unabhängig voneinander bewegen. Dabei wird jedoch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen geladenen Teilchen vernachlässigt. Durch den starken Einschluss der Elektron-Loch-Paare in der eindimensionalen KNR wirkt sich die Wechselwirkung umso stärker aus und muss mit einbezogen werden. Elektron und Loch bilden nach der Anregung einen gebundenen Zustand, das sogenannte *Exziton* [25, 26].

Die Existenz von Exzitonen in KNR wurde 1997 von *Ando* postuliert und die Abhängigkeit von Bandlücke und Exzitonzuständen von der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung berechnet [25]. 2005 folgte durch *Wang et. al.* die experimentelle Bestätigung [27].

Das Exzitonenbild ist in Abb. 2.5b skizzenhaft veranschaulicht. Das „Anschalten“ der Coulomb-Wechselwirkung führt für jedes Subband zu einer Reihe von gebundenen Exziton-Zuständen (grau) unterhalb der ursprünglichen Subbänder (schwarz), vergleichbar den Zuständen eines Wasserstoffatoms. Die ursprünglichen Bänder existieren nach wie vor und stellen sozusagen „Kontinuumszustände“ für freie Teilchen dar. Auch die analogen Vorgänge von Absorption und Emission zu 2.5a sind eingezeichnet. Die Anregung erfolgt dabei überwiegend direkt in

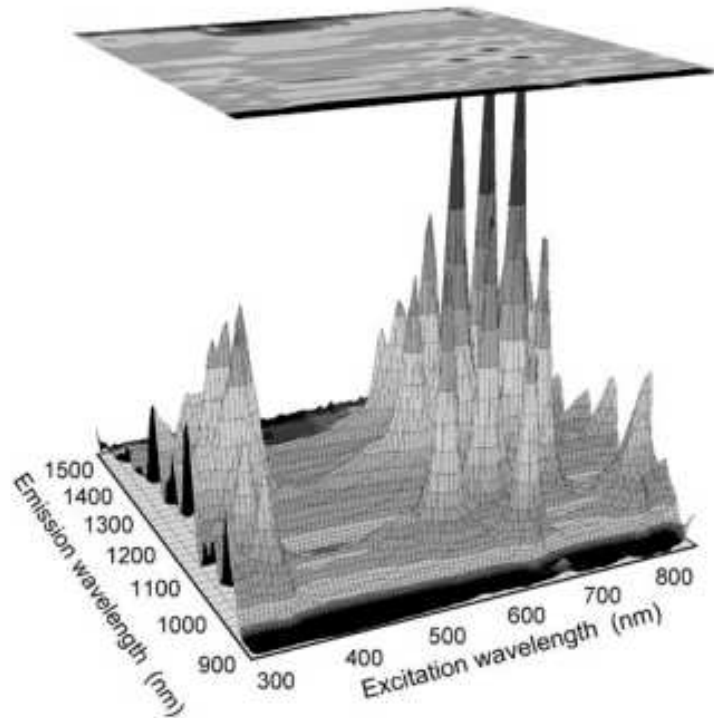


Abbildung 2.6: 3D-Plot der Photolumineszenz als Funktion der Absorptions- und Emissionswellenlängen. Jedes Maximum kann einem (n,m)-Typ der Nanoröhren zugeordnet werden. Entnommen aus [29].

exzitonische Zustände, die Absorption in freie Ladungsträger ist wesentlich ineffizienter [24]. Es folgt eine Relaxation zumeist in den tiefsten Exzitonenzustand E_{11} , von wo aus der Übergang in den Grundzustand stattfindet.

In der Konsequenz liegen die entsprechenden Emissions- bzw. Absorptionslinien für Exzitonen damit bei größeren Wellenlängen als Band-zu-Band Übergänge:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} \quad (2.10)$$

mit der Photonenenergie $\hbar\omega = hc/\lambda$, der Bandlücke E_g und der Exziton-Bindungsenergie E_{ex} . Die Bindungsenergie beträgt für Kohlenstoffnanoröhren bis zu mehrere hundert meV [27, 28] und stellt damit im Gegensatz zu den meisten Volumenhalbleitern eine nicht zu vernachlässigende Korrektur zu E_g dar. Dort beträgt die Bindungsenergie nur wenige meV , in 2D-Systemen wenige $10meV$.

Die Absorptions- und Emissionsspektren hängen von der energetischen Lage der Subbänder ab und sind somit charakteristisch für ein Index-Paar (n, m) . Durch spektroskopische Messungen ist es somit möglich, einzelne KNR-Typen eindeutig zu identifizieren.

Metallische KNR zeigen aufgrund der großen Zustandsdichten in den van Hove Singularitäten eine Interbandabsorption ähnlich der halbleitenden Spezies. Daher kann beispielsweise das Dichteverhältnis halbleitender und metallischer Röhren in einer Lösung relativ zueinander durch Absorptionsspektroskopie bestimmt werden. Lumineszenzlicht entsteht bei metallischen Röhren allerdings keines, da die

dort angeregten Zustände binnen kürzester Zeit ($\approx 200fs$) zum Fermipunkt relaxieren und dort strahlungslos rekombinieren.

Trägt man PL-Intensitäten gegen ihre Absorptions- und Emissionswellenlängen auf, erhält man einen 3D-Plot wie in 2.6 dargestellt. Die dort sichtbaren Peaks können dann jeweils einer KNR-Sorte zugeordnet werden [30, 29]. Eine Untersuchung von gelösten KNR auf diese Weise, kann über die Intensität der Signale Aufschluss darüber geben, mit welchem Anteil der entsprechende KNR-Typ in der Lösung vertreten ist.

Die E_{11} - und E_{22} -Übergänge für halbleitende KNR mit einem Durchmesser zwischen $0,483nm$ (4,3) und $1,985nm$ (25,0) sind in [31] zusammengefasst. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass sich die Übergänge von den optischen Wellenlängen bis in den nahen Infrarotbereich erstrecken.

2.4 KNR-Metall-Kontakte

Die Transportmessungen an Kohlenstoffnanoröhren werden wesentlich von der Transparenz der Kontaktfläche zwischen Metallelektrode und Röhre beeinflusst. Die Transparenz des Kontaktes hängt dabei von verschiedenen Parametern ab und kann durch den Kontaktwiderstand charakterisiert werden. Dieser kann um mehrere Größenordnungen variieren. Bei einem idealen Tunnelkontakt mit einer Transmission $T = 1$ beträgt der Widerstand $6.5k\Omega$ (siehe Kap. 3.2), während er im ungünstigen Fall in der Größenordnung von $M\Omega$ oder sogar $G\Omega$ liegen kann. Im Fall von halbleitenden KNR treten zusätzlich an den Halbleiter-Metall-Grenzflächen Schottky-Barrieren auf, die auch von der Austrittsarbeit des verwendeten Metalls abhängen.

Diese Themenkreise werden in den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels erläutert. Im letzten Abschnitt wird auf die Möglichkeiten eingegangen, die ein Temperschnitt für die Verbesserung der Kontakte bietet.

2.4.1 Tunnelbarrieren

Die Injektion von Ladungsträgern aus dem Metall der Elektroden in die Nanoröhren hängt von mehreren Gegebenheiten ab. Häufig ist sie nicht ohne weiteres möglich. Es treten unvermeidlich Tunnelbarrieren auf, die von verschiedenen Einflüssen abhängig sind.

Bei der Kontaktierung von KNR mit Metallelektroden unterscheidet man prinzipiell zwischen zwei Methoden. Im einen Fall werden die KNR *auf* den Elektroden platziert (tube-on-metal), im anderen Fall erfolgt die Kontaktierung umgekehrt durch Metallisierung über den Röhren (metal-on-tube)¹. Beide Konfigurationen unterscheiden sich hauptsächlich in der Kontaktfläche der Röhren zum Metall. Dies führt zu unterschiedlichen Konsequenzen.

Ein Aspekt ist die elektronische Struktur der Nanoröhre selbst. In KNR - als natürlichen 1D-Leiter - findet der Ladungstransport ausschließlich in Längsrichtung statt. Senkrecht dazu ist die Elektronenbewegung erschwert. Theoretische

¹Das Vorgehen bei beiden Methoden wird in den Kapiteln A.2 und A.3 behandelt.

Untersuchungen zu Tunnelvorgängen zwischen Röhren in einem Bündel ergaben beispielsweise eine starke Lokalisierung der Elektronenwellenfunktionen in einer einzelnen Röhre [32]. Die Injektion von Ladungsträgern in eine von der Seite kontaktierte Röhre wird auch aus diesem Grund gehemmt. Bei einer größeren Kontaktfläche, wie es bei metal-on-tube-Proben der Fall ist, wird im direkten Vergleich wird ein verbesserter Ladungsträgertransport in die Röhre erwartet [33, 34].

Gleichzeitig mit einer Vergrößerung der Kontaktfläche steigt auch die Kontaktkapazität, was einen Einfluss auf die energetische Struktur eines KNR-Quantenpunktes hat. Dessen Ladeenergie hängt von der Kapazität des Punktes bezüglich seiner Umgebung ab. Sie ist indirekt proportional zur Gesamtkapazität und damit schrumpft die Ladeenergie mit steigender Kontaktfläche und ist schwerer aufzulösen (Kap. 3.3).

Noch ein weiterer Faktor tritt auf, wenn die Röhren auf den Elektroden liegen. Die KNR werden an der „Stufe“ zwischen Elektrode und Substrat verbogen und schmiegen sich an die Topologie des Untergrundes an. Durch die Strukturänderung wirken diese Verbiegungen wie zusätzliche Tunnelbarrieren und können so auch lokal kleine Quantenpunkte erzeugen [35].

Neben diesen makroskopischen Einflüssen auf die Transparenz der Kontakte treten weitere (mikroskopische) geometrische Parameter auf, die dafür von Belang sind und die Gegenstand mehrerer Untersuchungen waren.

In [36] wird die Lage der Nanoröhre zur Metalloberfläche und daraus resultierende Leitungseigenschaften theoretisch diskutiert. Die betrachteten Freiheitsgrade sind der Abstand zwischen Metall und KNR, sowie Rotation und Translation der KNR relativ zur Oberfläche. Auf unterschiedlichen Metallen (Au, Pd, Pt) nehmen die Röhren auf der Oberfläche unterschiedliche Gleichgewichtslagen ein.

Bei der Betrachtung der daraus resultierenden Kontakt- und Schottky-Barrieren ergeben sich die niedrigsten Barrieren für das Kontaktmaterial Palladium.

Dies wird auch durch eine mikroskopische Betrachtung bestätigt, in der die Ladungsdichten zwischen den Atomen von Röhre und Oberfläche simuliert wurden. Entsprechende Ergebnisse liefert auch [37], wo Palladium und Titan miteinander verglichen werden.

Auch auf experimenteller Seite wurden Materialien auf ihre Eignung überprüft und die theoretischen Untersuchungen bestätigt [38, 39, 40], einen kurzen Überblick bietet auch [13].

Die Wahl des Kontaktmetalls ist damit für die Kontaktbarrieren ein kritischer Punkt. Die Situation für Schottkykontakte, wo diese Abhängigkeit offensichtlicher ist, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

2.4.2 Schottky-Barrieren

Das Auftreten von Schottky-Barrieren an Grenzflächen zwischen KNR und Metallen und die Anwendung der KNR als Feldeffekttransistoren ist Thema vielfältiger experimenteller Untersuchungen [41, 42, 40, 43]. Auch auf theoretischer Seite wird die Frage nach den Mechanismen von Schottky-Kontakten in einer großen Zahl

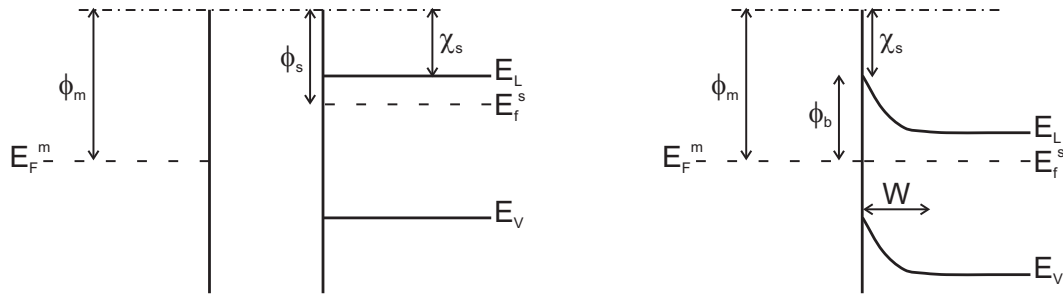


Abbildung 2.7: Skizzierte Entstehung einer Schottky-Barriere. Links ist die Konfiguration von Metall und Halbleiter im isolierten Zustand dargestellt ($\phi_{m/s}$: Austrittsarbeiten, χ_s : Elektronenaffinität des Halbleiters). Im Kontakt bildet sich eine Barriere der Höhe ϕ_b und der Breite W aus (rechts).

an Veröffentlichungen diskutiert [34, 44, 33, 36, 37, 45].

Wird ein Halbleiter mit einem Metall in Verbindung gebracht, entsteht an der Kontaktfläche eine sogenannte Schottky-Barriere. In Abb. 2.7 ist der Mechanismus anhand von Banddiagrammen skizziert. Die folgende Erklärung beinhaltet den Fall eines n-dotierten Halbleiters und eines Metalls mit hoher Austrittsarbeit, um das zugrunde liegende Prinzip zu verdeutlichen.

Im linken Bild sind beide Materialien noch getrennt. Eingezeichnet sind die Fermienergien (E_F), die Austrittsarbeiten $\phi_{m/s}$ und die Elektronenaffinität des Halbleiters χ_s . Bringt man beide Materialien in Kontakt (rechtes Bild), fließen Elektronen vom Halbleiter in das Metall und es entsteht eine positiv geladene Verarmungszone, die die negativ geladene Oberfläche des Metalls kompensiert. So entsteht eine elektrostatische Barriere, die weitere Elektronen davon abhält in das Metall überzuwechseln. Im Banddiagramm gleichen sich die Fermi-niveaus beider Materialien an. Dies führt zu einer Verbiegung der Bänder im Halbleiter, die so entstehende Barriere der Breite W wird *Schottky-Barriere* genannt. Die Höhe der Barriere

$$\phi_b = \phi_m - \chi_s \quad (2.11)$$

hängt dabei von der Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität des Halbleiters ab. In der Realität wird die endgültige Höhe noch durch die Reinheit der Oberflächen und den Herstellungsprozess beeinflusst.

Im gezeigten Fall agiert der Schottky-Kontakt als Gleichrichter. Dieser ist dadurch charakterisiert, dass er Ladungsträger in eine Richtung sehr einfach passieren lässt (*Durchlassrichtung*), bei umgekehrter Vorspannung wird der Strom dagegen gesperrt (*Sperrrichtung*). In anderen Fällen kann auch (entsprechend der Bandverbiegung) ein ohmscher Kontakt auftreten. Die Bedingungen hierfür sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Aus der Tabelle und Gl. (2.11) ist ersichtlich, dass für die Arbeit einer Schottky-Diode die Austrittsarbeit des Metalls ein kritischer Parameter ist. Aus diesem Grund wurde dieser Aspekt für die Herstellung von FETs aus Kohlenstoffnanoröhren besonders eingehend betrachtet [36, 37, 46]. Neben Gold und Palladium wurden in der Literatur auch Aluminium, Titan, Molybdän und Rhodium als potentielle Kontaktmaterialien diskutiert und untersucht.

Leonard und Tersoff [34, 47] zeigten in ihren Simulationen, dass die Differenz der

Austrittsarbeiten bestimmt, ob eine Schottky-Barriere vorhanden ist. Palladium mit seiner großen Austrittsarbeit ist auch hier ein interessantes Material, mit dem sogar ohmsche Kontakte an KNR hergestellt werden können [48, 39, 40, 49].

Neben den Materialien spielen auch die Umgebungsbedingungen eine gewichtige Rolle für die Leitungseigenschaften von KNR. In ersten Veröffentlichungen über KNR-FETs zeigte sich Leitfähigkeit für negative Gatespannungen, wohingegen bei positiven Spannungen der Stromfluss unterdrückt wurde. Daraus schloss man, dass es sich bei halbleitenden KNR um p-Typ-Halbleiter handelt [41]. Allerdings kann dieses Verhalten durch Ausheizen im Vakuum zu unipolarer oder sogar zu n-Leitung verändert werden. Die Zugabe von Sauerstoff bildet dies wieder zurück. Die Dotierung mit Kalium etwa erzeugt ebenfalls n-leitendes Verhalten [50, 51]. Setzt man ohmsche Kontakte aus Palladiumelektroden einer Wasserstoffatmosphäre aus, so wird die Austrittsarbeit des Metalls vermindert und zuvor ohmsche Kontakte weisen Schottky-Barrieren auf [38].

Der Grund dafür sind Dotierungen von Metall oder KNR durch die adsorbierten Gase, die Einfluss darauf haben, welcher Halbleitertyp vorliegt. Auch andere Eigenschaften wie die Position der Schwellspannung, bei der der Stromfluss unterdrückt wird, oder der maximal fließende Strom werden davon beeinflusst. Ob nun die Nanoröhre selbst oder die Metalloberfläche stärker verändert wird und wie sich dadurch die Barriere ändert, ist nach wie vor nicht vollständig geklärt und weiterhin von großem Interesse für die Forschung [52].

2.4.3 Verbesserung der KNR-Metall-Kontakte

Wie in den letzten Abschnitten erläutert spielen neben physikalisch bedingten Eigenschaften an den Grenzflächen von Metallelektroden und KNR auch Umwelteinflüsse eine Rolle, die die Transporteigenschaften von KNR verändern. Hier sollen nun Möglichkeiten aufgezeigt werden, diese abzumildern oder völlig zu vermeiden.

Grobe Verschmutzungen der Substrate oder Elektroden sind durch Lack- und Klebstoffreste, Staub oder Metallfitter möglich. Die Substrate werden daher in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und danach mit Isopropanol abgespült, das auch Acetonreste entfernt. Für die Entfernung organischer Verschmutzungen kann das Substrat mit einem Sauerstoffplasma behandelt werden.

Das überall in der Luft vorhandene Wasser beeinflusst die Eigenschaften von Bauteilen häufig sehr. Bereits bei der Prozessierung kann es die Haftungseigenschaften von Lithographielacken auf den Substraten verschlechtern. Daher werden

Tabelle 2.1: Bedingungen für die Eigenschaften von Schottky-Kontakten

HL-Typ	Austrittsarbeiten	Leitungsverhalten
n-Typ	$\phi_m > \phi_s$	gleichrichtend
n-Typ	$\phi_m < \phi_s$	ohmsch
p-Typ	$\phi_m > \phi_s$	ohmsch
p-Typ	$\phi_m < \phi_s$	gleichrichtend

Substrate vor dem Belacken auf einer Heizplatte bei etwa 100°C ausgeheizt, so dass das sich darauf befindliche Wasser verdampft.

Da die aufgebrachten Kohlenstoffnanoröhren in einer wässrigen Lösung dispergiert sind, kann auf diese Weise auch Wasser die Elektroden benetzen. Neben schlechten Kontakteigenschaften ruft angelagertes Wasser auch Hystereseeffekte im Ladungstransport der KNR hervor [53]. Kurzes Ausheizen für wenige Minuten kann auch hier Erfolg bringen, ebenso die Lagerung in möglichst trockener Umgebung oder im Vakuum.

Neben Wasser kann auch der Luftsauerstoff die Eigenschaften der KNR-Bauteile verändern. Zum einen bilden sich etwa bei Aluminium- oder Titanelektroden an Luft schnell isolierende Oxidschichten, die zu einer Verschlechterung der Leitung führen. Aber auch die Eigenschaften der KNR selbst sind durch den Luftsauerstoff beeinflussbar (siehe vorhergehender Abschnitt). Durch die richtige Lagerung und Ausheizen können auch hier reproduzierbare Messungen gewährleistet werden.

Schwierigkeiten bereiten auch die Tenside, mit deren Hilfe KNR meist in Wasser gelöst werden. Diese bilden eine hydrophile Schicht um die Röhre, die sich dann auch zwischen KNR und Elektrode befindet und deren Einflüsse weitgehend ungeklärt sind. Außerdem bleiben auf dem gesamten Substrat nach dem Aufbringen der KNR-Lösung angetrocknete Tensidreste zurück, die mit Reinstwasser abgespült werden müssen.

Viele der angesprochenen Probleme können durch Annealing behoben werden [54, 55, 50, 56]. Dieses Ausheizen der Proben findet bei Temperaturen bis zu 800°C in Vakuum bzw. in Formiergasatmosphäre statt.

In einer Variante dieses Prozesses werden die KNR-Metall-Kontakte lokal durch Stromfluss geheizt. Die dort dissipierende Joule'sche Wärme führt zu einem lokal begrenzten Annealingeffekt, für den kein Ofen notwendig ist [57, 58, 59].

Das Ausheizen führt zu dem, dass die oben erwähnten Adsorbate (Wasser, Sauerstoff oder andere Gase) wieder verdampfen können. Ungewollte Einflüsse auf die Leitfähigkeit der Nanoröhren werden so reduziert.

Zum anderen werden durch die hohen Temperaturen auch Metallatome an der Oberfläche aktiviert und können über diese diffundieren. Dadurch kann sich der Kontakt zwischen Röhren und Elektroden verbessern, da die Umordnung auf atomarer Ebene stattfindet und sich die Atome in Metall und Röhre zueinander günstiger ordnen. Gleichzeitig wird die Struktur des Metalls ausgeheilt.

Im Fall von Titan tritt ein spezieller Effekt auf. Ab Temperaturen von 700°C bilden sich Titancarbid-Verbindungen zwischen Titan- und Kohlenstoffatomen aus, wodurch die Leitungseigenschaften stark verbessert werden [60].

Für die Leistungsfähigkeit von KNR-Bauteilen ist also die Wahl der Materialien sehr wichtig. Auch durch adäquate Behandlung (Reinigung, Ausheizen, Vakuumlagerung) können die Proben in ihren Eigenschaften sehr verbessert werden.

Kapitel 3

Transport in niederdimensionalen Systemen

Die physikalischen Eigenschaften von Volumenleitern und -halbleitern sind seit vielen Jahren gut bekannt. Reduziert man jedoch die Dimensionen des Leitungssystems, so zeigen sich in sogenannten *niederdimensionalen* Systemen Eigenschaften, die sich von denen des Volumenmaterials stark unterscheiden. Kohlenstoffnanoröhren stellen eindimensionale Leiter dar, aus denen auch Quantenpunkte generiert werden können. Daher werden in diesem Kapitel kurz die wichtigsten Eigenschaften von ein- und nulldimensionalen Systemen dargestellt. Dabei wird besonders auf die Kohlenstoffnanoröhren Bezug genommen.

3.1 Allgemeines

Die Eigenschaften von Materialien ändern sich signifikant, wenn man ihre Ausdehnung in den Bereich der Mikro- oder Nanometerskala bringt [61]. Bei Nanopartikeln ist das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen sehr groß und wächst mit sinkender Ausdehnung des Systems stark an. Dies führt zu höherer chemischer Reaktivität, größerer Kohäsion und auch zu Änderungen im thermischen Verhalten.

Aufgrund der geringen Ausdehnung eines nanoskaligen Systems spielt auch eine einzelne elektrische Ladung eine größere Rolle als in einem makroskopischen Leiter. In Metallen wird das Elektronensystem und die elektrische Leitung häufig mit dem sehr einfachen klassischen Drude-Modell beschrieben. Dieses liefert unter anderem das *ohmsche Gesetz*

$$\sigma = \frac{j}{E} \quad (3.1)$$

mit der Leitfähigkeit σ , der Stromdichte j und dem elektrischen Feld E .

Eine solche klassische Beschreibung ist immer dann gültig, wenn die Ausdehnung der Dimensionen des Systems viel größer ist als die typische Länge des Elektronensystems. Ist dies nicht mehr der Fall, so treten quantenmechanische Effekte auf, die vom Modell nicht mehr berücksichtigt werden.

Tabelle 3.1: Vergleich der Skalen unterschiedlicher Materialsysteme, aus [62].

	Metall	2DEG	Quantenpunkt
Ausdehnung	$1cm$	$10nm$	$100nm$
Längenskala	$\lambda_F = 0.5nm$	$\lambda_F = 50nm$	$a^* = 10nm$
Energieskala	$E_F = 5eV$	$E_F = 7meV$	$\Delta E = 5mV$
Anregungsenergie	$10^{-10}eV$	$2meV$	$2meV$

Für 3- bis 1-dimensionale Systeme ist diese typische Länge die Fermiwellenlänge λ_F , in einem 0D-System (auch „künstliches Atom“ genannt) der *effektive Bohr-radius* a^* . Tabelle 3.1 listet die unterschiedlichen Längen- und Energieskalen für die einzelnen Systeme auf [62]. Die Abstände der Energieniveaus sind abhängig von der Ausdehnung des jeweiligen Systems und indirekt proportional zu dieser. Bei einem normalen Metall (in diesem Fall Kupfer) sind die Ausdehnungen sehr groß und die Abstände einzelner Energieniveaus dementsprechend so klein, dass eine Anregung bereits bei unmessbar kleinen Temperaturen möglich ist. Mit zunehmender Verkleinerung des Systems auf zwei (GaAs, 2DEG) oder sogar null Dimensionen (Halbleiter-Quantenpunkt) schrumpft die Ausdehnung auf wenige zehn bis hundert Nanometer. Damit wachsen die Anregungsenergien und eine Anregung ist erst bei einer Umgebungstemperatur von einigen Kelvin möglich. Bei sehr viel höheren Temperaturen (etwa Raumtemperatur) sind dagegen diese diskreten Zustände in Experimenten nicht mehr auflösbar. Zur Erfassung der Elektroneneigenschaften von niederdimensionalen Strukturen müssen diese folglich gekühlt werden.

Für die Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren sind vor allem die Transporteigenschaften von 1D- und 0D-Systemen von Interesse, die im Folgenden beschrieben werden.

3.2 1D-Systeme

Betrachten wir einen Leiter der Länge L und der Breite W wobei $L \gg W$ gilt. Bei einer vorgegeben Spannung U fließt ein Strom I . Der Leitwert G berechnet sich zu

$$G = \frac{I}{U} \quad (3.2)$$

und ist mit der Leitfähigkeit aus Gl. (3.1) folgendermaßen verknüpft

$$G = \frac{W}{L} \sigma \quad (3.3)$$

Wie bereits erwähnt, gilt diese Formulierung nur dann, wenn die Abmessungen des Leiters groß gegen die charakteristischen Längen, auf denen sich die Elektronen bewegen, sind. Betrachtet man Transporteigenschaften, ist diese Größe die sogenannte *mittlere freie Weglänge* zwischen zwei Stößen der Elektronen [63].

Dabei muss zwischen „elastischen“ und „inelastischen“ Stößen unterschieden werden. Im ersten Fall besteht eine feste Phasenbeziehung zwischen den ein- und auslaufenden Elektronenwellen, wohingegen diese Phasenkohärenz im zweiten Fall

verloren geht. Es ist daher sinnvoll, zwei freie Weglängen zu definieren: die *inelastische freie Weglänge* l_ϕ und die *elastische freie Weglänge* l_{el} . Je nachdem wie diese Größen im Verhältnis zu den Abmessungen des Leiters stehen, lassen sich unterschiedliche Transportregime unterscheiden.

Für $l_{el} < W$ und $l_\phi < L$ befindet man sich im Bereich des klassischen *diffusiven* Transports, für den obige Relationen gültig sind. In diesem Fall finden auf dem Weg des Elektrons durch den Leiter viele elastische und inelastische Stöße statt, so dass sich Geschwindigkeit, Richtung und Phase häufig ändern.

Dies ändert sich, sobald $l_\phi > L$ gilt. Dies erreicht man indem die Temperatur in den Bereich von einigen Kelvin abgesenkt wird und die Länge L verkürzt (bei Halbleiterstrukturen auf Längen $< 1\mu m$, bei KNR wird dieses Regime bereits bei einigen μm vorhergesagt). Man spricht dann vom Regime des *mesoskopischen* Transports, der vollständig quantenmechanisch behandelt werden muss.

Liegt die elastische freie Weglänge im Bereich der Breite des Leiters, nennt man den Transport *quasi-ballistisch* und nur elastische Streuung an Gitterfehlern spielt noch eine Rolle, während beim *ballistischen* Transport ($l_{el} \gg W$) nur noch die Streuung an den Leitergrenzen relevant ist.

Der Leitwert G ist damit nicht mehr von der Länge L des Leiters abhängig, ebenso wie die Beziehungen (3.1) bis (3.3) nicht mehr gelten.

Mit dem *Landauer-Büttiker-Formalismus* wird eine quantenmechanische Betrachtung des Problems geliefert.

Befindet sich ein System im ballistischen Regime, wo nur elastische Stöße auftreten, könnte angenommen werden, dass ein solches System keinen Widerstand besitzt. Dem gegenüber steht jedoch die Tatsache, dass in einem 1D-System durch die Quantisierung nur eine begrenzte Anzahl an Kanälen (Subbänder) zu Verfügung steht, die Strom transportieren können. Außerdem spielt auch ein Kontaktwiderstand zwischen dem Leiter und Elektronenquelle bzw. -senke eine Rolle. Die Herleitung einer Formel für den Leitwert wird etwa in [63] gegeben und liefert die *Landauer-Formel*

$$G = \frac{2e^2}{h} MT \quad (3.4)$$

mit der Anzahl zur Verfügung stehenden Moden im Leiter M und der Transmission T des Systems. Der Faktor 2 folgt aus den beiden möglichen Spins der Elektronen, die eine Mode besetzen können. Die Moden repräsentieren dabei Subbänder, die für den Transport genutzt werden können, während die Transmission mit den Kontaktwiderständen assoziiert werden kann.

Damit wird deutlich, dass bei einer Transmission $T = 1$ (also maximale Durchlässigkeit) ein endlicher Leitwert auftritt. Dementsprechend existiert (gemäß $R = 1/G$) auch ein endlicher Widerstand. Für $M = 1$ betragen diese Größen $G_0 = \frac{e^2}{h} = 3.87 \cdot 10^{-5} S$ bzw. $R_0 = 25.9 k\Omega$. Man nennt sie auch *Leitwerts- oder Widerstandsquantum*. Diese Quantisierung lässt sich bei tiefen Temperaturen in einem stufenartigen Anstieg der Leitfähigkeit bei Variation einer Gatespannung beobachten.

Kohlenstoffnanoröhren besitzen insgesamt vier mögliche Moden: zwei werden von den beiden an der Leitung beteiligten Bänder bei $+k_F$ und $-k_F$ geliefert, zwei resultieren aus den jeweiligen Spins. Es liegen also vierfach entartete Energiezustände vor (siehe auch nächster Abschnitt). Damit beträgt die maximale Leitfähigkeit einer KNR [2, 3]

$$G_{max} = \frac{4e^2}{h} = 1.55 \cdot 10^{-4} S \quad (3.5)$$

was einem minimalen Widerstand $R_{min} = 6.5k\Omega$ entspricht.

Ballistischer Transport in KNR [38, 39, 64] eröffnet auch die Anwendung für hervorragende Feldeffekttransistoren [65, 41, 42] aus halbleitenden Röhren.

3.3 0D-Systeme

Reduziert man die Dimensionen eines Systems erneut, entsteht ein 0-dimensionaler Leiter oder auch *Quantenpunkt* (QP). In einem 2DEG kann dies mit Hilfe von Gateelektroden geschehen, in einer KNR auch einfach durch bloßes Kontaktieren. Die Elektronen werden dann wie auf einer Insel zwischen Potentialbarrieren eingeschlossen und sind nur noch schwach an die Umgebung gekoppelt.

Das elektronische Transportverhalten im QP ist stark durch die Coulombwechselwirkung der Ladungen in dem System geprägt, man erreicht bei tiefen Temperaturen das Regime der *Coulomb-Blockade*. Diese wurde zuerst von Grabert und Devoret in Halbleiterquantenpunkten entdeckt [66] und zuvor schon in [67] besprochen. Einen Überblick findet man auch in [68]

In Fig. 3.1 ist unten die energetische Umgebung eines QP schematisch dargestellt. In einem Quantenpunkt ist die Energiedispersion vollständig quantisiert, deswegen stehen zwischen den beiden Tunnelbarrieren nur noch diskrete Energieniveaus zur Verfügung, weshalb man bei QP auch häufig von „künstlichen Atomen“ spricht. Der energetische Abstand der einzelnen Niveaus E_{qm} hängt äquivalent einem dreidimensionalen Potentialtopf von der Ausdehnung des Quantenpunktes ab. Für QP in Halbleiterheterostrukturen bewegt sich E_{qm} zumeist im Bereich von μeV , bei KNR sind es einige meV . Zusätzlich kommt in einem geladenen QP die Coulombwechselwirkung zum Tragen. Um eine weitere Ladung hinzuzufügen muss außerdem die Ladeenergie $U_c = \frac{e^2}{C}$ aufgewendet werden. $C = C_s + C_d + C_g$ ist hier die Gesamtkapazität des Quantenpunktes, sie besteht aus der Summe aller Einzelkapazitäten zwischen dem Quantenpunkt und Source (C_s), Drain (C_d) und Gates (C_g).

Die Gesamtenergie, die nötig ist, um einen zusätzlichen Zustand im QP zu besetzen ist

$$\Delta E = U_c + E_{qm} \quad (3.6)$$

Ein Elektron kann durch die Barriere in den QP tunneln, wenn sich das Fermi-level (E_F) in der Zuleitung auf Höhe des ersten unbesetzten Zustands im Quantenpunkt befindet.

Befindet sich das Fermi-niveau der Zuleitung zwischen zwei Niveaus des Quantenpunktes (Abb. 3.1 unten links), ist der Stromtransport blockiert. Man spricht von *Coulomb-Blockade*.

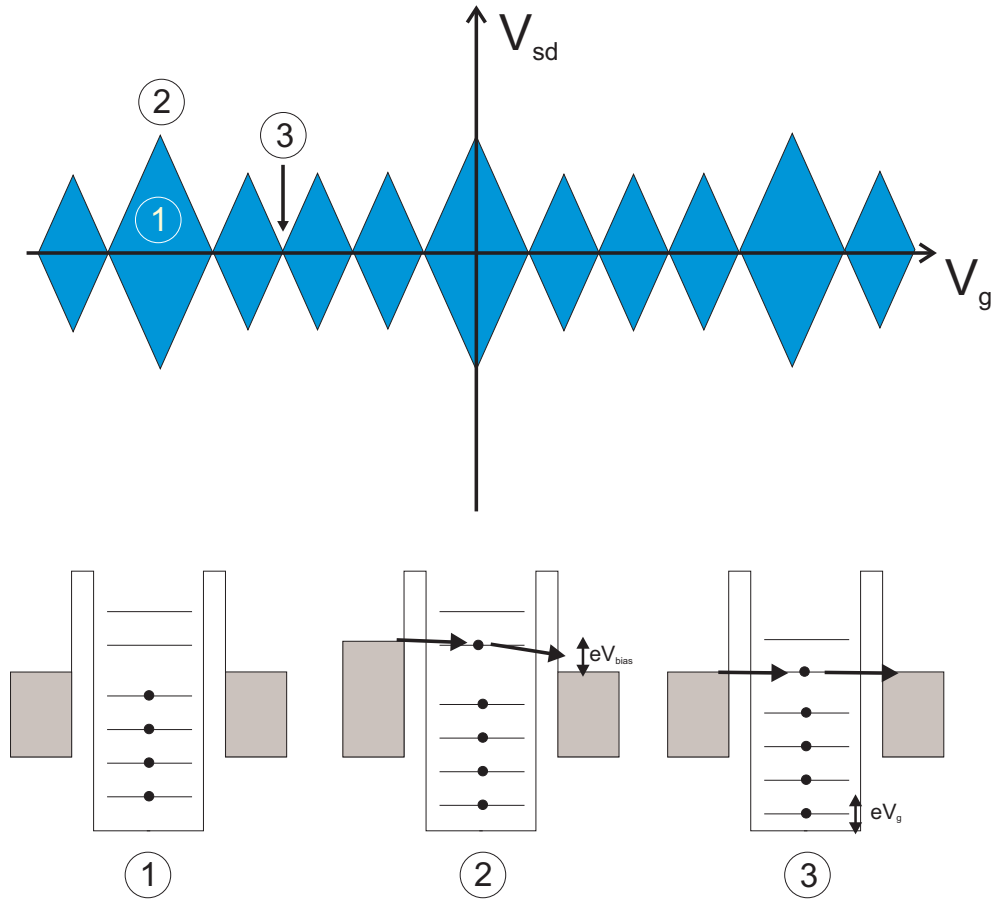


Abbildung 3.1: Oben ist die Leitfähigkeit eines Quantenpunkts über V_{sd} und V_g in einem 2D-Plot aufgetragen. In den blauen Bereichen (Coulomb-Diamonds) findet dabei keine Leitung statt. Unten sind der Quantenpunkt und die Lage der Zustände für verschiedene Elektroden- und Gatespannungen skizziert. Die Abstände der Zustände sind der Einfachheit halber für die Erklärung äquidistant gehalten.

Für hohe Temperaturen sind die Zustände im Quantenpunkt für Elektronen durch thermisch angeregte Elektronen ($k_B T$) erreichbar. Voraussetzung für die Beobachtung von Coulombblockade ist daher $U_c = \frac{e^2}{C} > k_B T$. Als zweite Voraussetzung darf der Punkt nur schwach an seine Umgebung gekoppelt sein, damit die Ladungen ihn nicht sofort wieder verlassen können. D.h. es muß gelten $R \gg R_0$ (Kap. 3.2).

Durch Anlegen einer Vorspannung (V_{sd}) verschiebt sich das Fermi-niveau in der Zuleitung nach oben (Abb. 3.1 unten Mitte). Sobald der nächste freie Zustand erreicht wird, kann Strom durch den QP fließen.

Das selbe kann durch eine Gatespannung (V_g) erreicht werden. Dadurch wird das chemische Potential im QP verändert und damit die Lage der Zustände manipuliert. Sobald ein Zustand unter das Fermi-niveau der Zuleitung gedrückt wird, kann er mit einem Elektron besetzt werden. Bei umgekehrter Polung der Spannung wird der Zustand über E_F gehoben und das Elektron verläßt den Quantenpunkt wieder.

Trägt man den Leitwert über V_{sd} und V_g in einem 2D-Plot auf, erhält man ein Bild wie in Abb. 3.1 oben. Die blauen Rauten (1) stellen Gebiete dar, in denen

der Stromtransport durch den QP blockiert ist. Wegen ihrer Form werden sie auch *Coulomb-Diamonds* genannt. Bei einer Änderung der Gatespannung ohne Vorspannung erreicht man die Punkte (2) auf der Ordinate. Bei jedem dieser Punkte wird dem Quantenpunkt ein Elektron hinzugefügt, so dass die Anzahl der Elektronen mit jedem Diamanten um eins zu- oder abnimmt.

Wählt man eine Auftragung des Leitwerts über der Gatespannung, ergeben sich äquidistante, scharfe Peaks, zwischen denen der Leitwert wieder auf Null abfällt. Der Abstand der Coulomb-Peaks ist (unter Verwendung von Gl. (3.6)) gegeben durch [68]

$$\Delta V_g = \frac{C}{eC_g} \Delta E = \frac{e}{C_g} + \frac{E_{qm}}{\alpha e} \quad (3.7)$$

Der Konversionsfaktor $\alpha = \frac{C_g}{C} = 0.1 - 0.001$ beschreibt den Einfluss der an den Gateelektroden angelegten Spannung V_g auf den Quantenpunkt. Die Stärke dieses Einflusses ist über die Kapazitäten abhängig vom Abstand der Elektrode zur Röhre. Auch die Form der Probe spielt dabei eine Rolle.

Das Aussehen der Coulomb-Peaks liefert mehrere Informationen über das QP-System [69]. Die Höhe des Peaks (der maximale Leitwert) gibt Auskunft über die Kopplung des QP an Source und Drain, deren Transparenz den Stromfluss bestimmt.

Mit steigender Temperatur ist die „Verschmierung“ der Fermi-Kante in den Zuleitungen größer, was die Peaks verbreitert. Die Halbwertsbreite ist somit ein Maß für die Umgebungstemperatur des Systems und proportional zu $k_B T$

Die Position der Linien schließlich hängt von der energetischen Lage der einzelnen Zustände ab und bildet die innere Struktur des QP ab.

Auffällig ist die Abfolge der Diamanten in Abb. 3.1, in der immer eine große Raupe auf drei Kleinere folgt. Diese Abfolge ist typisch für KNR-QP und hat ihren Ursprung in der vierfachen Entartung der Niveaus durch die Spins und die beiden möglichen Drehimpulse der Elektronen im und gegen den Uhrzeigersinn um die Längsachse der Röhre [70, 71]. Jedes Niveau spaltet also in vier Unterniveaus auf, die sich um U_c unterscheiden. Nach jedem vierten Level addiert sich jedoch noch E_{qm} hinzu, so dass der Gesamtabstand ΔE beträgt. Der zugehörige Diamant ist damit größer.

In [72] wurde kürzlich für besonders reine KNR eine nur zweifache Degeneration der Zustände beschrieben. In diesem Fall entfallen die beiden Drehimpulse, die in fehlerfreien Röhren aufgrund derer Chiralität unterschiedliche Form annehmen. Die Energieskalen von U_c und E_{qm} lassen sich für KNR grob abschätzen [2]. Für die Gatekapazität kann man näherungsweise schreiben

$$C_g = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r L}{\ln(\frac{4b}{d})} \quad (3.8)$$

d und L sind Durchmesser und Länge der KNR, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums zwischen Gate und KNR und b der Abstand zwischen beiden. Daraus folgt mit typischen Werten $d \approx 1.5nm$ und $b = 100 - 1000nm$ [73, 4]

$$U_c = \frac{e^2}{C} \approx \frac{20meV}{\epsilon_r L[\mu m]} \quad (3.9)$$

E_{qm} resultiert aus dem räumlichen Einschluss der Ladung. Eine „particle-in-a-box“-Abschätzung liefert

$$E_{qm} = \frac{dE}{dk} \frac{\Delta k}{2} = \frac{h v_F}{4L[\mu m]} \quad (3.10)$$

Mit der Fermigeschwindigkeit $v_F = 8 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ erhält man $E_{qm} \approx \frac{1 \text{ meV}}{L[\mu m]}$. Hier spiegelt sich die indirekte Proportionalität der Energieabstände zur Ausdehnung eines Systems wieder. Je länger eine Kohlenstoffnanoröhre ist, desto enger liegen die Zustände und desto schwieriger sind sie in der Messung aufzulösen.

Über dieses einfache Bild hinaus gibt es noch zahllose Erweiterungen, wenn Doppel- oder sogar Tripelquantenpunkte [74, 75, 76], Spintransport und Magnetfeldeinflüsse [77, 78, 79] oder andere Effekte [80] berücksichtigt werden.

Kapitel 4

Akustische Oberflächenwellen

Akustische Oberflächenwellen (engl. *surface acoustic waves, SAW*) sind eine besondere Ausbreitungsmoden von Wellen an der Oberfläche von Festkörpern. Sie sind in vielen Bereichen von Forschung und Entwicklung im Einsatz. Dazu gehört die Mikrofluidik ebenso wie die Halbleiternanophysik oder Sensorik. Oberflächenwellen stellen ein Werkzeug dar, mit dem kleinste Materiemengen oder Ladungen und Potentiale beeinflusst werden können. Als Interferenzfilter sind auf SAW basierende Delay-Lines in jedem handelsüblichen Handy im Einsatz.

Zum ersten mal beschrieben wurden Oberflächenwellen übrigens von Lord Rayleigh bereits 1885 [81]. Er erfasste damit die Mechanik von Erdbeben.

In diesem Kapitel werden zunächst in groben Zügen die theoretischen Grundlagen der SAW beschrieben. Danach wird auf die Erzeugung und die dazu verwendete Substratmaterialien eingegangen, sowie weitere SAW-Eigenschaften erläutert.

4.1 Theoretische Beschreibung

Die den akustischen Oberflächenwellen zugrundeliegende Theorie sowie Eigenschaften und Anwendungen werden in der Literatur (etwa [82, 83, 84]) ausführlich beschrieben. Deshalb soll hier nur ein kurzer Abriss gegeben werden.

Bei der Betrachtung der Wellenausbreitung im Festkörper untersuchen wir zunächst Volumenwellen in nicht-piezoelektrischen Kristallen. Der Körper wird in infinitesimale Volumenelemente am Ort x_j zerlegt. Diese Volumenelemente können durch Zug-, Druck- oder Scherkräfte aus ihrer Ruheposition ausgelenkt werden. Die Auslenkung u_i wird mit Hilfe des Spannungstensors T_{ij} in den Bewegungsgleichungen folgendermaßen beschrieben

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (4.1)$$

ρ ist die Dichte des Materials. Die Diagonalkomponenten von T_{ij} beschreiben die Druck- und Zugkräfte, die übrigen Komponenten Scherkräfte.

Der Deformationstensor S_{kl} beschreibt die Veränderungen, die am Volumenelement auftreten

$$S_{kl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (4.2)$$

Beide Tensoren sind über das Elastizitätsmodul c_{ijkl} , das alle elastischen Eigenschaften eines Festkörpers beschreibt, miteinander verknüpft. Dies ist das verallgemeinerte Hook'sche Gesetz

$$T_{ij} = c_{ijkl}S_{kl} \quad (4.3)$$

Bei SAW-Bauteilen handelt es sich um piezoelektrische Materialien, da hier die Welle (wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben) sehr leicht angeregt werden kann. In piezoelektrischen Festkörpern spielen aber nicht nur rein mechanische Kräfte eine Rolle, sondern es sind auch elektrische Kräfte zu berücksichtigen. Ein elektrisches Feld ruft ebenso eine Verformung hervor, daher muss Gl. (4.3) modifiziert werden

$$T_{ij} = c_{ijkl}S_{kl} - p_{kij}E_k \quad (4.4)$$

mit dem elektrischen Feld E_k und dem piezoelektrischen Tensor p_{kij} . Gleichzeitig hängt die dielektrische Verschiebung D_i des Materials nicht mehr nur vom Feld, sondern auch von der Deformation des Kristalls ab

$$D_i = p_{ijk}S_{jk} + \varepsilon_{ij}E_j \quad (4.5)$$

wobei ε_{ij} den Dielektrizitätstensor darstellt.

Für die Bewegungsgleichungen 4.1 erhält man unter Verwendung der Gl. (4.2), (4.4) und (4.5) zusammen mit $\nabla \cdot D = 0$ und $E_i = -\frac{\partial \phi}{\partial x_i}$ insgesamt vier Wellengleichungen, von denen drei die mechanischen Auslenkungen beschreiben und die vierte das elektrische Potential ϕ

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} - c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} - p_{kij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial x_i} = 0 \quad (4.6)$$

$$p_{ikl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} - \varepsilon_{ik} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \quad (4.7)$$

Als Lösungen der Wellengleichungen bieten sich ebene Wellen an.

$$u_i = \alpha_i \exp[ik(b_i x_i - vt)] \quad (4.8)$$

$$\phi = \alpha_4 \exp[ik(b_i x_i)] \quad (4.9)$$

mit der Ausbreitungsrichtung \vec{b} , der Phasengeschwindigkeit v sowie der Wellenzahl $k = \frac{\omega}{v}$. Bei bekanntem Ausbreitungsvektor \vec{k} kann der Koeffizient α_4 bestimmt und damit die Gleichung 4.6 vereinfacht werden

$$\rho v^2 \alpha_j = c'_{ijkl} b_i b_l \alpha_k \quad (4.10)$$

mit

$$c'_{ijkl} = c_{ijkl}(1 + K_{ijkl}^2) \quad (4.11)$$

und

$$K_{ijkl}^2 = \frac{p_{mij} p_{nkl} b_m b_n}{c_{ijkl} (\varepsilon_{pq} b_p b_q)} \quad (4.12)$$

Bei K_{ijkl} handelt es sich um den sogenannten *elektromechanischen Kopplungskoeffizienten*. Diese materialspezifische Konstante beschreibt die Effektivität, mit

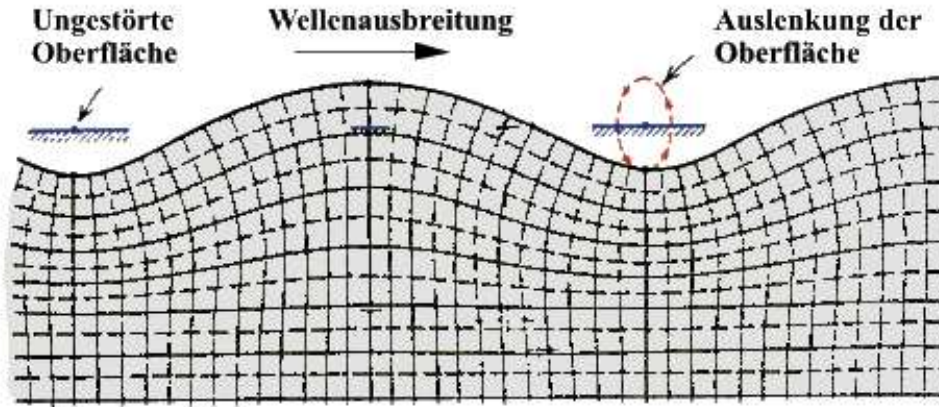


Abbildung 4.1: Eine akustische Oberflächenwelle ist in einer Momentaufnahme skizziert. Die Volumenelemente vollführen eine elliptische Bewegung senkrecht zu Oberfläche und Ausbreitungsrichtung. Gleichzeitig fällt die Amplitude der Welle im Volumen schnell ab, etwa in der Größenordnung einer Wellenlänge.

der ein HF-Signal in eine Oberflächenwelle umgewandelt werden kann. Für gegebene Ausbreitungsrichtung und Polarisierung erhält man eine einzelne Konstante K_{eff} , die selbst für starke Piezoelektrika meist kleiner als 5% ist. Die Lösung von 4.10 liefert für die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{c_{ijkl}(1 + K_{ijkl}^2)}{\rho}} \quad (4.13)$$

Die von der Piezoelektrizität herrührende Versteifung des Kristalls führt zu einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit, wie auch an Gleichung 4.13 abzulesen ist.

Der Schritt von Volumenwellen zu Oberflächenwellen erfolgt durch die Einführung zusätzlicher Randbedingungen. Die x_3 -Achse stehe im Koordinatenursprung senkrecht auf der Oberfläche. Dann gilt für die Komponenten des Spannungstensors bei $x_3 = 0$:

$$T_{31} = T_{32} = T_{33} = 0 \quad (4.14)$$

Daraus ergeben sich Lösungen für die Gleichungen 4.6 und 4.7, bei denen sich die Wellen mit Schallgeschwindigkeit v_{SAW} parallel zur Oberfläche bewegen und die Amplituden innerhalb weniger Wellenlängen senkrecht zur Oberfläche abklingen. Die genaue Art der auftretenden Auslenkungen hängen von der Anisotropie des Kristalls und damit von der Ausbreitungsrichtung ab. Im Fall von Lithiumniobat im Kristallschnitt $128^\circ - rotY - cut$ treten *Rayleigh-Wellen* auf. Bei dieser Welle treten sowohl longitudinale Schwingungen auf, als auch transversale senkrecht zur Oberfläche. Dies führt zu einer elliptischen Bewegung der Volumenelemente an der Oberfläche, wie in Abb. 4.1 gezeigt. In der Skizze ist auch deutlich zu sehen, dass die Welle wirklich auf die Oberfläche des Materials beschränkt ist und exponentiell mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche abnimmt.

Die Wellengleichungen für Oberflächenwellen sind stark inhomogen und können nur noch numerisch gelöst werden. Auch der Kopplungskoeffizient kann daher

nicht mehr aus Tensorelementen bestimmt werden, sondern muß experimentell aus dem Geschwindigkeitsunterschied der Welle an freien (v_f) und kurzgeschlossenen (v_k) Oberflächen bestimmt werden:

$$K_{eff}^2 = 2 \frac{v_f - v_k}{v_f} \quad (4.15)$$

4.2 Anregung von Oberflächenwellen

Zur Anregung von akustischen Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Materialien verwendet man Interdigital-Schallwandler (engl. *interdigital transducer*, *IDT*, Abb. 4.2). Dabei handelt es sich um kammförmige Elektroden, deren Finger ineinander greifen. Ein HF-Signal der Frequenz f wird eingekoppelt, dessen Spannung aufgrund des piezoelektrischen Effekts unterhalb eines Fingers eine Verzerrung im Kristall erzeugt. Diese Verzerrung bewegt sich mit der Geschwindigkeit v_{SAW} vom Ort ihrer Entstehung weg. Während einer Periode $T = 1/f$ legt sie dabei den Weg

$$\lambda = \frac{v_{SAW}}{f} \quad (4.16)$$

zurück. Befindet sich dort eine weiterer Finger auf gleichem Potential, so wird die Verzerrung phasenrichtig verstärkt und die Welle kann weiter propagieren. Die Periodizität p des IDT definiert daher die Wellenlänge λ_{SAW} und damit nach Gleichung 4.16 die Anregungsfrequenz der SAW. Abb. 4.2 zeigt den schematischen Aufbau eines IDT mit den wichtigsten Parametern. Neben der Periodizität spielt auch die Apertur W eine Rolle.

Allgemein gilt:

$$p = \frac{v_{SAW}}{(2n+1)f}, n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.17)$$

Neben der Grundmode ($n = 0$) können auch höhere Harmonische angeregt werden und zwar ausschließlich die ungeradzahlgigen Vielfachen der Grundfrequenz, allerdings nimmt deren Intensität gegenüber der Grundmode stark ab. Neben der in Abb. 4.2 gezeigten „einfachen“ Version von IDTs gibt es noch andere Formen. Belässt man zwei oder mehr benachbarte Finger auf gleichem Potential, wird die Anregung der Oberflächenwellen erleichtert. Man spricht dann von Split-IDTs. Eine andere Variante sind die „getaperten“ IDTs, bei denen sich die Fingerabstände entlang der Apertur vermindern. Damit ändert sich die Anregungsfrequenz über den Ort und es sind orts aufgelöste SAW-Anwendungen möglich.

Für die vorliegende Arbeit wurden aber ausschließlich einfache IDTs verwendet. Die Oberflächenwelle wird symmetrisch in beide Richtungen abgestrahlt, was zum Verlust der Hälfte der eingekoppelten Leistung und in der Nähe des Chiprandes auch zu unerwünschten Reflexionen führen kann.

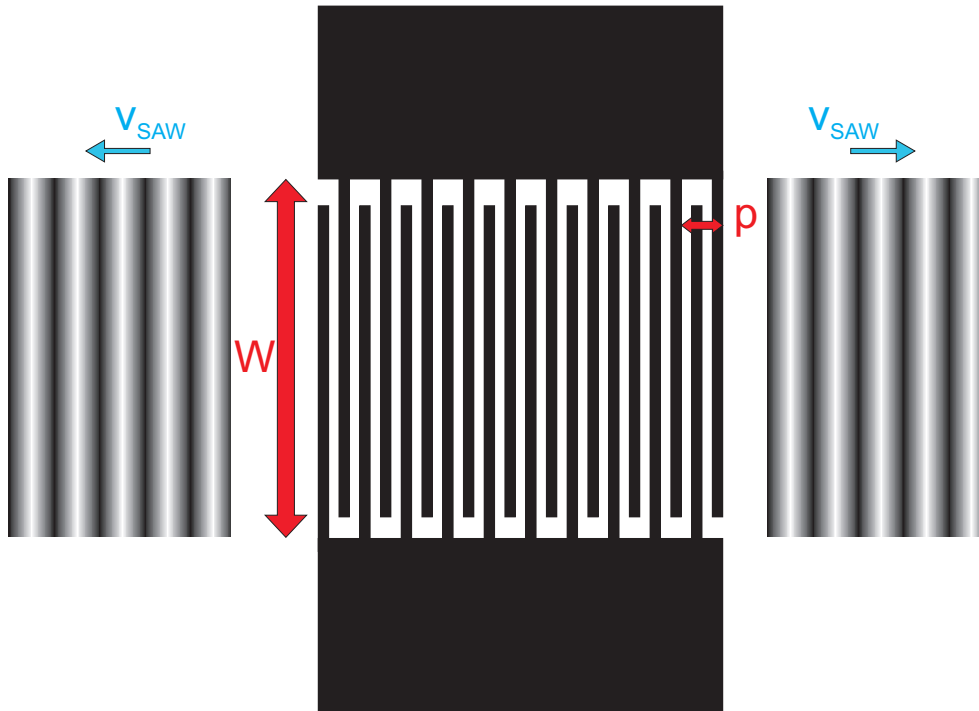


Abbildung 4.2: Ein IDT mit den relevanten Parametern p (Periodizität) und W (Apertur). Die Oberflächenwelle wird in beide Richtungen abgestrahlt.

4.3 Substratmaterialien

4.3.1 „weißes“ Lithiumniobat

Für die SAW-Chips wurde Lithiumniobat ($LiNbO_3$) im Kristallschnitt $128^\circ Y$ – *cut* verwendet. $LiNbO_3$ bietet mit einer Kopplungskonstante $K^2 = 5.5\%$ die effektivste Einkopplung eines HF-Signals in das Substrat. Quarz weist eine um einen Faktor 10 kleinere Kopplungskonstante auf, die von Galliumarsenid ist sogar einen Faktor 50 geringer [82].

Als nachteilig wirken sich dagegen die pyroelektrischen Eigenschaften von $LiNbO_3$ aus. Der pyroelektrische Effekt führt (analog zum piezoelektrischen Effekt) bei einer Änderung der Temperatur zu einer Polarisierung im Kristall. Dabei unterscheidet man zwischen verschiedenen Arten von pyroelektrischen Effekten. Bei der ersten Art kommt die Polarisierung durch die von der Temperaturänderung bedingten Längenänderung des Kristalls zustande. Aber auch Temperaturgradienten innerhalb des Kristalls führen zur Polarisierung. Die Polarisierung P hängt dabei nur von der Temperaturänderung ΔT ab:

$$P = \alpha \times \Delta T. \quad (4.18)$$

Der Proportionalitätsfaktor α ist der *pyroelektrische Koeffizient* der für die unterschiedlichen Arten von Pyroelektrizität verschiedene Werte und auch verschiedene Vorzeichen haben kann [85]. Die Pyroelektrizität erster Art wird durch thermisch bedingte Ladungsverschiebung im Kristall verursacht ($\alpha_1 = -95.8 \frac{\mu C}{m^2 K}$). Thermische Expansion des Kristalls und daraus folgende Piezoelektrizität sind die

Ursache für Pyroelektrizität zweiter Art ($\alpha_2 = 12.8 \frac{\mu C}{m^2 K}$). Wird der Kristall inhomogen geheizt entstehen ungleichmäßige Spannungen im Kristall, die ebenfalls wieder piezoelektrische Polarisierung hervorrufen. Dieser tertiäre pyroelektrische Effekt ist allerdings von untergeordneter Bedeutung. Daraus resultiert ein Gesamtkoeffizient $\alpha = -83 \frac{\mu C}{m^2 K}$.

Da ein SAW-Chip aus $LiNbO_3$ sowohl während der Präparation (Ausbacken des E-beam-Lacks), als auch bei der Messung (flüssiges Helium) großen Temperaturänderungen ausgesetzt ist, kommt es häufig zu Zerstörungen an Elektroden (siehe dazu auch Kap. 7.4). $LiNbO_3$ ist damit ein für den Experimentator nicht ganz einfach zu handhabendes Material.

Bei Lithiumniobat handelt es sich außerdem um einen Isolator. Die Strukturierung mittels Elektronenstrahlolithographie und Inspektion mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) gestaltet sich dadurch aufwändiger als beispielsweise bei Silizium. Bei beiden Arbeitsschritten muss eine dünne Schicht ($\sim 30nm$) Aluminium aufgebracht und hinterher mit Kalilauge (KOH) entfernt werden. Der Einfluss der Lauge auf eventuell vorhandene Kohlenstoffnanoröhren ist dabei unklar, so dass der Chip zusätzlich mit einer Schutzschicht aus Silizium(di)oxid versehen wurde, die später nicht mehr ohne weiteres entfernt werden kann.

Einige der hier angesprochenen Nachteile von „weißem“ $LiNbO_3$ können durch die im nächsten Abschnitt beschriebene „schwarze“ Version des Materials egalisiert werden.

4.3.2 „schwarzes“ Lithiumniobat

Diese Form von $LiNbO_3$ ist kommerziell verfügbar. In [86] wird die Vorgehensweise bei der Produktion von „schwarzem“ $LiNbO_3$ beschrieben. Der unbehandelte Kristall wird dabei bei bis zu $700^\circ C$ in Formiergasatmosphäre (H_2/Ar) getempert. Dabei wird der Kristall chemisch reduziert und nimmt eine schwarze Färbung an (daher auch die Bezeichnung).

Der Prozess führt zu einer schwachen Leitfähigkeit (Bi-Polaron-Hopping) im Kristall, so dass Polarisierungen, wie sie bei Temperaturänderungen auftreten, in gewissem Rahmen kompensiert werden können. Die Leitfähigkeit beträgt etwa $10^{-14} \Omega^{-1} cm^{-1}$. In [86] wird unterdrückte Pyroelektrizität zwischen $-70^\circ C$ und $+120^\circ C$ beschrieben. Im Laufe dieser Arbeit durchgeführte Annealingexperimente zeigten, dass bis rund $+600^\circ C$ keine auf Pyroeffekte zurückzuführende Zerstörungen auftraten.

Beim Abkühlen der Proben auf Flüssigheliumtemperatur ist die Kompensation allerdings weniger effektiv. Der Grund dafür dürfte sein, dass die für die elektrische Leitung verantwortlichen Bi-Polaronen erst ab einer bestimmten Temperatur angeregt werden und bei den im Experiment herrschenden Bedingungen „ausfrieren“ [87].

Für die Präparation allerdings bietet das „schwarze“ $LiNbO_3$ trotzdem Vorteile. Die schwache Leitfähigkeit reicht aus, um die Proben mit einem Elektronenstrahlolithographen zu strukturieren und im REM zu untersuchen. Gleichzeitig sind die piezoelektrischen Eigenschaften des Materials nicht beeinträchtigt.

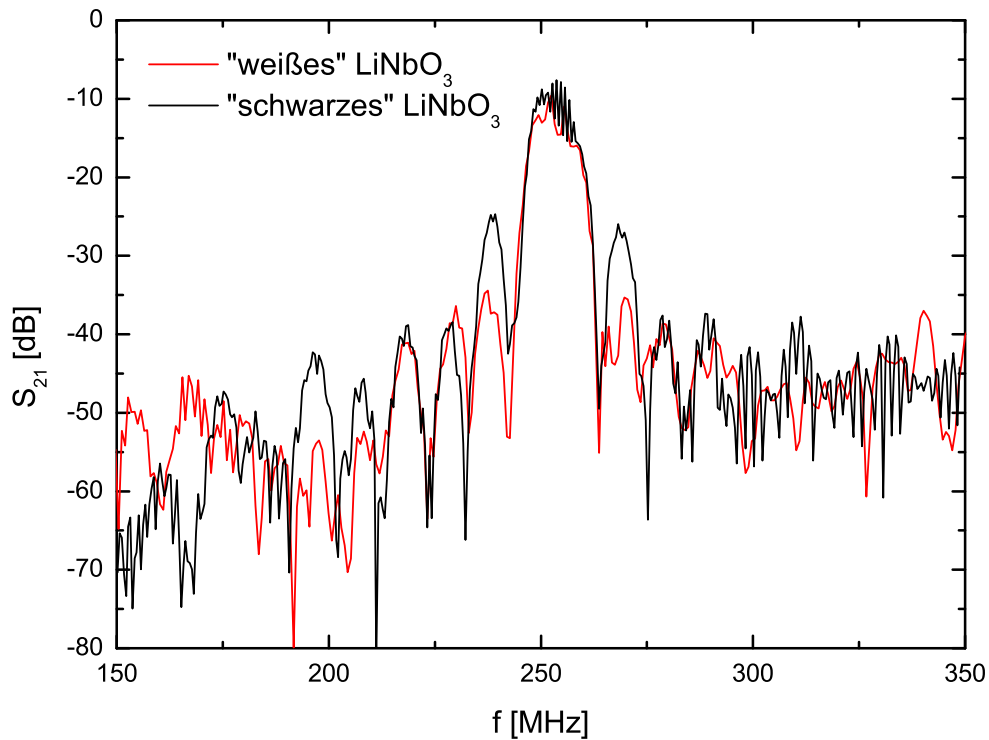


Abbildung 4.3: Die typische Transmissionssignale von IDTs auf „weißem“ und „schwarzem“ $LiNbO_3$.

Es wurden Delay-Lines auf normalem und „schwarzem“ $LiNbO_3$ gefertigt und mit einem Netzwerkanalysator jeweils die Transmissions- (Abb. 4.3) und Reflexionssignale (Abb. 4.4) bestimmt. Die Metallisierung der IDTs besteht aus einer $5nm$ dicken Schicht Titan gefolgt von einer $50nm$ dicken Goldschicht. Die Periodizität beträgt $16\mu m$ was nach Gl. (4.16) zu einer Anregungsfrequenz von rund $250MHz$ führt.

Das (mit S_{21} bezeichnete) Transmissionssignal zeigt, dass etwa bei dieser Frequenz der größte Anteil des eingekoppelten HF-Signals die Delay-Line passiert. Die Dämpfung beträgt dort nur etwa $-10dB$, es werden also rund 10% der Leistung durch die Delay-Line transferiert. Die Verluste sind durch mangelnde Impedanzanpassung der IDTs und weitere Verlustmechanismen reflexion an Kabelverbindungen etc.) zu erklären.

Die Einfügedämpfung S_{11} zeigt an, welcher Anteil des Eingangssignals wieder zum Netzwerkanalysator reflektiert wird. Das Minimum des Signals liegt ebenfalls wieder in der Nähe der berechneten Resonanzfrequenz und die Dämpfung beträgt dort zwischen -20 und $-30dB$.

Die Messsignale für beide Substratmaterialien zeigen somit, dass sie sich in ihren piezoelektrischen Eigenschaften kaum unterscheiden und gleichermaßen für die Erzeugung von Oberflächenwellen geeignet sind. Kleine Abweichungen in den Graphen können auf produktionsbedingte Unterschiede bei den IDTs zurückgeführt werden.

Die deutlich sichtbaren Interferenzmuster rühren daher, dass die generierte Oberflächenwelle am anderen IDT reflektiert wird und sich die beiden Wellen überla-

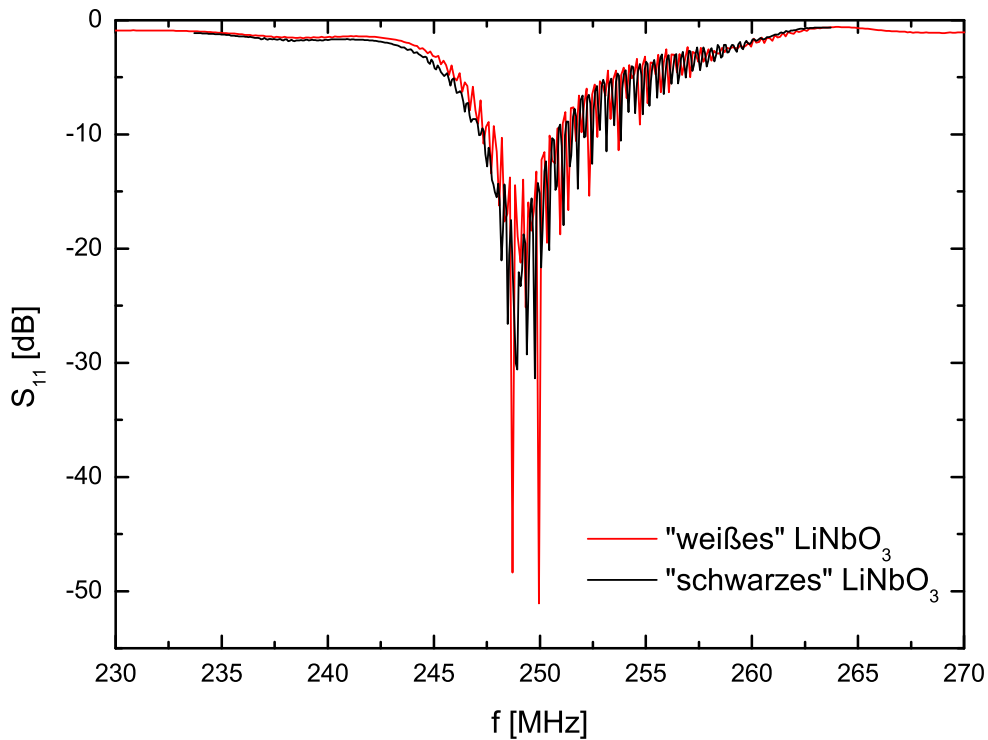


Abbildung 4.4: Eine typische Reflexionsmessung für IDTs auf „weißem“ und „schwarzem“ $LiNbO_3$.

gern. Es gilt: $\Delta f = v_{SAW}/2d$ mit Δf als dem Abstand zweier Interferenzpeaks und dem Abstand der IDTs d . Für $\Delta f \approx 0.375 MHz$ errechnet sich d zu $5.3mm$, was dem Abstand der IDTs auf dem Chip entspricht.

Die Verwendung von „schwarzem“ $LiNbO_3$ bietet also eine große Erleichterung und Verbesserung bei der Probenpräparation. Durch die schwache Leitfähigkeit ist beim Schreibprozess das Aufbringen einer leitfähigen Schicht obsolet. Gleichzeitig ermöglicht die reduzierte Pyroelektrizität mehrere Lithographieschritte, da beim Ausbacken das Lackes keine Zerstörungen mehr auftreten.

4.3.3 Quarz

Ein weiteres gebräuchliches Substratmaterial für SAW-Bauteile ist Quarz, für das ebenfalls unterschiedliche Kristallschnitte verfügbar sind. In den Experimenten wurde der Kristallschnitt $36^\circ Y - cut$ (AT-cut) verwendet. Hier ist ebenfalls eine Rayleigh-Mode aktiv. Wobei der Kopplungskoeffizient $K^2 = 0.16\%$ und die Schallgeschwindigkeit $v_{SAW} = 3160m/s$ betragen. Anders rotierte Y-cuts weisen ebenfalls Rayleigh-Moden auf, deren Parameter sich auch in diesen Bereichen bewegen ($K^2 = 0.1 - 0.2\%$, $v_{SAW} = 3000 - 4000m/s$) [84].

Gegenüber $LiNbO_3$ hat Quarz den klaren Nachteil, dass die Einkopplung des HF-Signals in den Kristall auf Grund des kleineren Kopplungskoeffizienten schlechter ist. Als Substrat wurde es dennoch eingeführt, da es in Bezug auf die Photolumineszenzmessungen bessere Ergebnisse versprach (Kap. 8). Aufgrund des niedrigeren Brechungsindex strahlen die CNT nicht so stark in das Quarzsubstrat

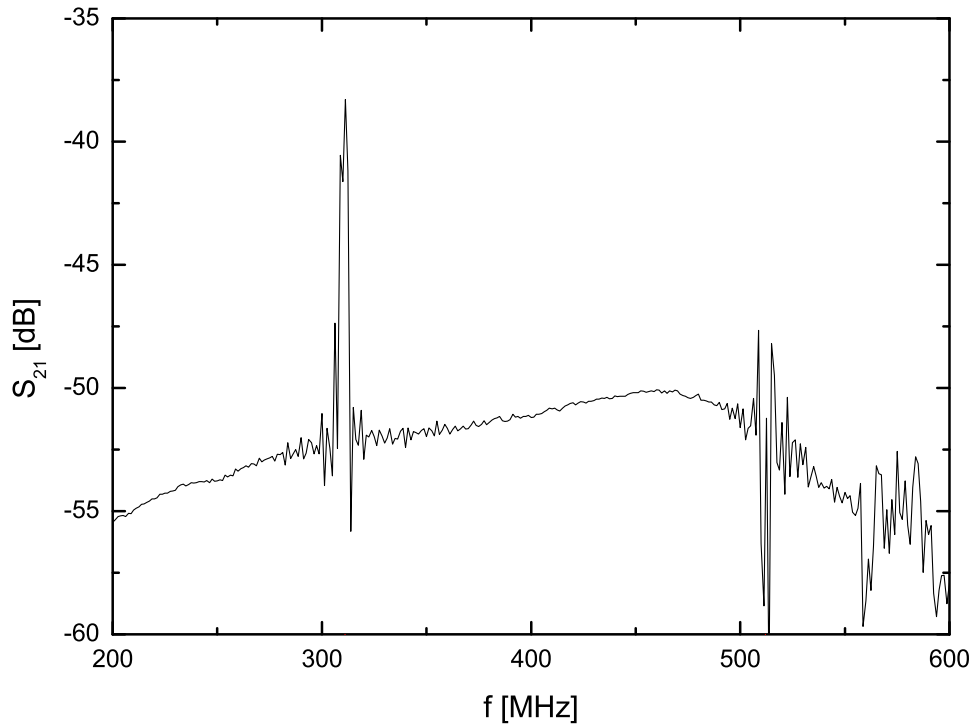


Abbildung 4.5: Der Transmissionskoeffizient S_{21} einer quarzbasierten Delay-Line. Der Peak bei 311 MHz gehört zur Rayleigh-Mode, während bei 512 MHz eine Volumenschwelle aktiv ist.

ab. Die Signalausbeute ist bei CNT auf Quarz daher um ein Vielfaches höher als bei $LiNbO_3$.

Da es sich bei Quarz ebenfalls um einen Isolator handelt, treten bei der Präparation zum Teil die gleichen Probleme auf wie bei $LiNbO_3$. Allerdings ist Quarz nicht pyroelektrisch, so dass Abkühlvorgänge oder das Ausbacken von Lack keine unerwünschten Nebenwirkungen zeigen.

Abb. 4.5 zeigt die Transmission einer Delay-Line auf einem solchen Substrat im Bereich zwischen 200 und 600 MHz. Die Periodizität der IDTs betrug in diesem Fall $10\mu m$, woraus sich eine Anregungsfrequenz für die Rayleigh-Welle von 316 MHz ergibt. Exakt an dieser Stelle findet sich im Graphen der zugehörige Transmissionspeak. Bei etwa 510 MHz ist die Signatur einer weiteren Wellenmode zu erkennen. Hier handelt es sich um eine Scherwelle im Volumen, eine sogenannte *surface skimming bulk wave* (SSBW). Deren Schallgeschwindigkeit beträgt 5100 m/s bei einem Kopplungskoeffizienten von 0.1%.

Der direkte Vergleich der Substrate Quarz und $LiNbO_3$ (Abb. 4.3 und 4.5) zeigt deutlich die Unterschiede in der Einkopplung. Während beim stark piezoelektrischen $LiNbO_3$ die Einfügedämpfung relativ gering ausfällt ($S_{21} \approx -10 dB$), wird auf dem Quarzchip nur noch ein sehr kleiner Teil des HF-Signal in den Kristall übertragen ($S_{21} \approx -38 dB$).

4.4 Einkopplung des HF-Signals

Im Folgenden wird ein Zusammenhang zwischen der am IDT angelegten Spannung - sprich der HF-Leistung - und den darauf resultierenden elektrischen Feldern auf der Substratoberfläche hergeleitet. Ausführlichere Betrachtungen dazu sind in [83] und [82] nachzulesen.

Für die theoretische Beschreibung der Anregung einer SAW entwirft man ein Ersatzschaltbild wie in Abb. 4.6 zu sehen. Man spricht von einem Transmissionsleitungsbild und der IDT wird als Quelle betrachtet, die als Schaltung mit dem Strahlungsleitwert $G_a(f)$, dem Blindleitwert $B_a(f)$ und der statischen Kapazität C_T charakterisiert werden kann. Diese Bestandteile ergeben für den IDT eine Admittanz Y_0 , respektive eine Impedanz Z_0 :

$$Y_0 = Z_0^{-1} = G_a(f) + i(B_a(f) + 2\pi f C_T) \quad (4.19)$$

Für eine optimale, sprich: reflexionsfreie, Einkopplung des HF-Signals in das Substrat muss ein IDT dergestalt konstruiert werden, dass die Impedanz Z_0 einem Wert von 50Ω entspricht.

Wie in Gl. (4.19) ersichtlich ist, sind dort alle Größen frequenzabhängig. Für die Mittenfrequenz f_0 eines IDT erreicht $G_a(f)$ seinen Maximalwert

$$G_0 = 8N^2 K_{eff}^2 W C_S f_0 \quad (4.20)$$

mit der Zahl der Fingerpaare N , der Apertur W und der Kapazität C_S pro Fingerpaar und Länge. Für den Blindleitwert gilt dagegen $B_a(f_0) = 0$. Die statische Kapazität berechnet sich aus $C_T = N W C_S$. Die Kapazität C_S hängt von der Dielektrizitätskonstante des Substrats ϵ_r und dem Tastverhältnis der Finger

$$T = \frac{\text{Fingerbreite}}{\text{Periode}} \quad (4.21)$$

ab. Nach [Farnell70] gilt:

$$C_S = (1 + \epsilon_r)(13.0T^2 + 2.16T + 4.74)pF/m \quad (4.22)$$

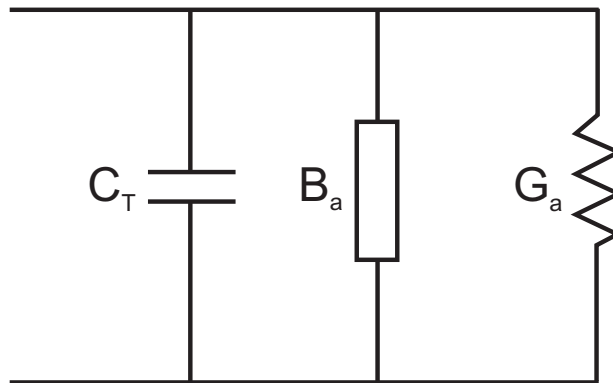


Abbildung 4.6: Ersatzschaltbild für einen Interdigitaltransducer

Tabelle 4.1: Für die Bestimmung der elektrischen Felder notwendige Parameter, aus [82].

Material	C_s [pF/cm]	v_{SAW} [m/s]	y_0 [mS]	K_{eff}^2 [%]
<i>LiNbO₃</i>	5.0	3860	0.21	5.6
Quarz	0.5	3158	0.87	0.11

Für die nachfolgenden Überlegungen betrachten wir stets nur die Mittenfrequenz und die sich daraus ergebenden Größen.

Die Potentialamplitude des elektrischen Feldes an der Oberfläche wird mit ϕ_0 beschrieben. Damit erhält man für die Gesamtleistung der akustische Oberflächenwelle

$$P = \frac{1}{2} Y_0 \phi_0^2 = \frac{1}{2} y_0 \left(\frac{W}{\lambda} \right) \phi_0^2 \quad (4.23)$$

mit der spezifischen Admittanz y_0 .

Diese wiederum ist durch Materialparameter gegeben:

$$y_0 = \frac{2\pi\epsilon v_{SAW}}{K_{eff}^2} \cong \frac{2\pi\epsilon_0(1 + \epsilon_r)v_{SAW}}{K_{eff}^2} \quad (4.24)$$

Über $E^0 = \phi_0 k_{SAW}$ erhält man für die longitudinalen elektrischen Felder:

$$E_l^0 = \sqrt{\frac{8\pi^2}{y_0} \frac{P}{\lambda W}} = \sqrt{\frac{4\pi K_{eff}^2}{\epsilon v_{SAW}} \frac{P}{\lambda W}} \quad (4.25)$$

Fasst man die Materialparameter noch einmal zusammen ergibt sich eine kurze Formel für die longitudinalen und (analog hergeleitet) vertikalen Felder einer SAW folgender Ausdruck:

$$E_{l,v}^0 = \sqrt{\alpha_{l,v} \frac{P}{\lambda W}} \quad (4.26)$$

Die Werte für λ und W sind in *cm* gegeben, die für P in *mW*

In Tabelle 4.1 sind die Materialparameter zusammengefasst, die zur Berechnung der Felder notwendig sind.

Die Gleichung (4.25) verdeutlicht sehr anschaulich, wie die relevanten Größen eines IDT die Felder auf dem Substrat beeinflussen. Die elektrischen Felder sind - unabhängig von der Wurzelfunktion betrachtet - umgekehrt proportional zu Wellenlänge und Apertur.

Je größer W ist, desto breiter ist auch die Fläche, auf die die Leistung verteilt wird. Dementsprechend kleiner sind auch die entstehenden Felder.

Bei einer großen Wellenlänge liegen auch die Maxima und Minima des elektrischen Potentials weiter auseinander. Das Resultat sind ebenso kleinere Feldstärken.

Diese beiden Parameter bieten also neben der am HF-Generator erzeugten Leistung die Möglichkeit Felder durch das Design der IDTs zu variieren.

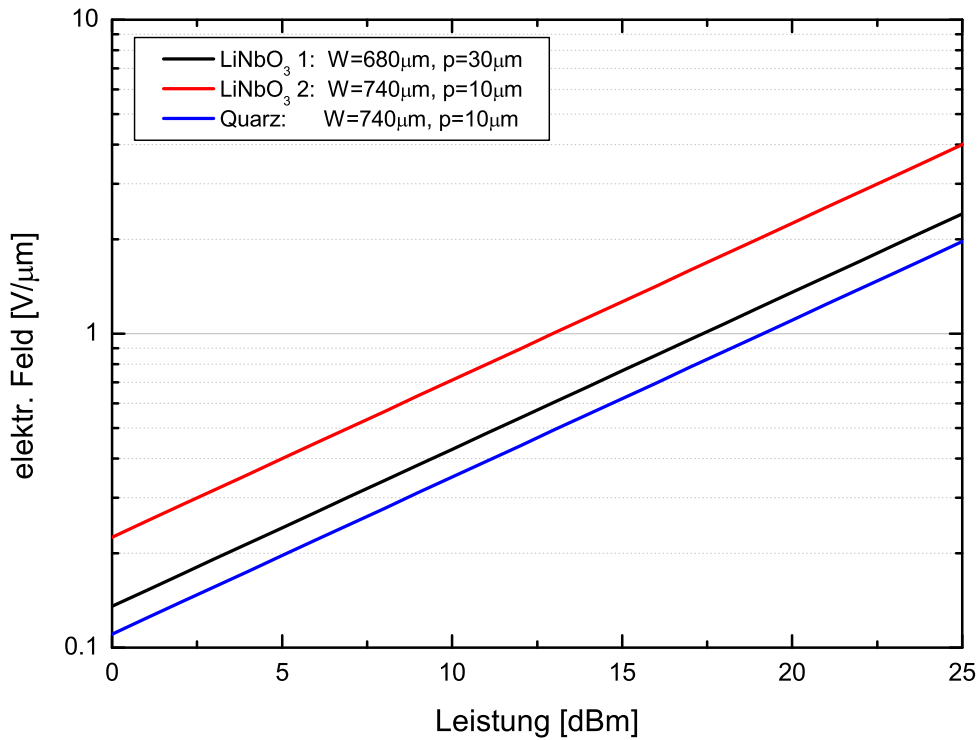


Abbildung 4.7: Ein Vergleich der elektrischen Felder für unterschiedliche IDT-Konfigurationen auf verschiedenen Substraten, wie sie für die Experimente eingesetzt wurden. Einmal wurden die Felder auf $LiNbO_3$ für IDTs mit unterschiedlichen Parametern berechnet (schwarz und rot). Zum Vergleich sind die Felder für eine Quarzprobe dargestellt, deren IDT-Parameter entsprechend der zweiten $LiNbO_3$ -Probe gewählt wurden.

In Abb. 4.7 sind die E-Felder über der Leistung aufgetragen. Sie wurden nach Gleichung (4.26) für verschiedene $LiNbO_3$ - und Quarzproben berechnet. Die Werte für die α_l sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die beiden $LiNbO_3$ -Proben 1 und 2 unterscheiden sich in den Kenngrößen ihrer IDTs. Während der Unterschied in den Aperturen nur wenige Prozent ausmacht, differieren die Periodizitäten um einen Faktor drei (Probe 1: $30\mu m$, Probe 2: $10\mu m$). Dementsprechend kleiner sind auch die Felder auf Probe 1. Die Berechnungen für Quarz basieren auf den Parametern von Probe 2. Deutlich ist zu sehen, dass die Felder auf Quarz viel schwächer sind als auf $LiNbO_3$. Um ein Feld von $1V/\mu m$ zu erzeugen benötigt man auf der $LiNbO_3$ -Probe eine Leistung von etwa $13dBm$. Auf Quarz ist dagegen eine Leistung von rund $19dBm$ notwendig. Das entspricht in linearen Einheiten einem Faktor 4 an mehr Leistung die hier angelegt werden muss, um das gleiche Feld zu erzeugen.

Für die Ergebnisse ist allerdings zu beachten, dass sie nur eine obere Grenze für die tatsächlichen Felder darstellen. Die tatsächlich eingekoppelte Leistung ist kleiner als am Generator erzeugt, da weder die IDTs leistungsangepasst waren noch eventuelle Reflexionen an Kabelverbindungen und Anschlüssen berücksichtigt wurden.

Die Vorteile bei der Erzeugung von Oberflächenwellen auf $LiNbO_3$ -Substraten gegenüber Quarz werden in Abb. 4.7 noch einmal sehr deutlich.

Tabelle 4.2: Die materialspezifischen Werte für α_l

Material	$\alpha_l[\text{V}^2/\text{mW}]$
LiNbO_3	374.29
Quarz	90.34

4.5 Akustoelektrischer Stromtransport

In piezoelektrischen Materialien werden Wellen im Festkörper immer von elektrischen Feldern begleitet, die ebenso moduliert sind. Wie bereits in genanntem Abschnitt erwähnt, üben diese Felder einen Einfluss auf freie Ladungen im Festkörper aus. Der Ladungstransport ist unter dem Begriff *akustoelektrischer Effekt* bekannt und wird in diesem Abschnitt erläutert.

Der akustoelektrische Effekt wurde bereits 1953 von Parmenter diskutiert [88] und in den folgenden Jahren durch mehrere Arbeiten für Volumenwellen in Halbleitern [89, 90, 91] oder Metallen [92, 93] experimentell nachgewiesen.

Folgende Vorstellung macht den Effekt anschaulich: das elektrische Potential der Welle bewegt sich geradlinig durch den Kristall und verändert dabei lokal die energetische Umgebung der Ladungen. Diese streben nach einer Verteilung im Gleichgewicht mit möglichst geringer Energie. Das hat zur Folge, dass sie den Potentialminima der Welle folgen und sich somit mit dieser fortbewegen. Die Ladungen „surfen“ sozusagen auf der Welle mit. Bei diesem „Teilchentransport“ überträgt die Welle Impuls auf die transportierten Ladungen. Da Wellenimpuls und Wellenenergie eng korreliert sind führt dies auch zu einem Energieverlust und somit zu einer Dämpfung der Welle.

Die Wechselwirkung zwischen Oberflächenwellen und zweidimensionalen Elektronensystemen wurde ebenso theoretisch und experimentell betrachtet [94, 95, 96], wie der akustoelektrische Stromtransport in eindimensionalen Systemen untersucht wurde [97, 98, 99].

4.5.1 Komponenten des akustoelektrischen Stroms

Abb. 4.8 zeigt schematisch die Veränderung, die ein SAW-Potential für das Leitungsband eines Leiters mit sich bringt. Oben ist die Situation für kleine Amplituden der Welle dargestellt. Ein der Amplitude entsprechender Anteil der freien Elektronen wird von der Welle beeinflusst. Das Gesamtpotential für Elektronen, die durch eine SAW beeinflusst und transportiert werden, besteht daher aus folgenden Komponenten:

$$U_{ges} = U_{SAW} + U_{ind} + U_{imp} \quad (4.27)$$

Die in den Wellentälern zusammenlaufenden Elektronen unterliegen durch ihre Coulomb-Abstoßung dem Potential U_{ind} , während U_{imp} den Einfluss eventuell vorhandener Gitterfehler beschreibt.

Diese beiden Potentiale tragen allerdings erst für kleine Temperaturen zum Transport bei. Das Potential der Oberflächenwelle U_{SAW} sieht folgendermaßen aus:

$$U_{SAW} = e\phi_{SAW} = e\phi_{SAW}^0 \cos(kx - \omega t) \quad (4.28)$$

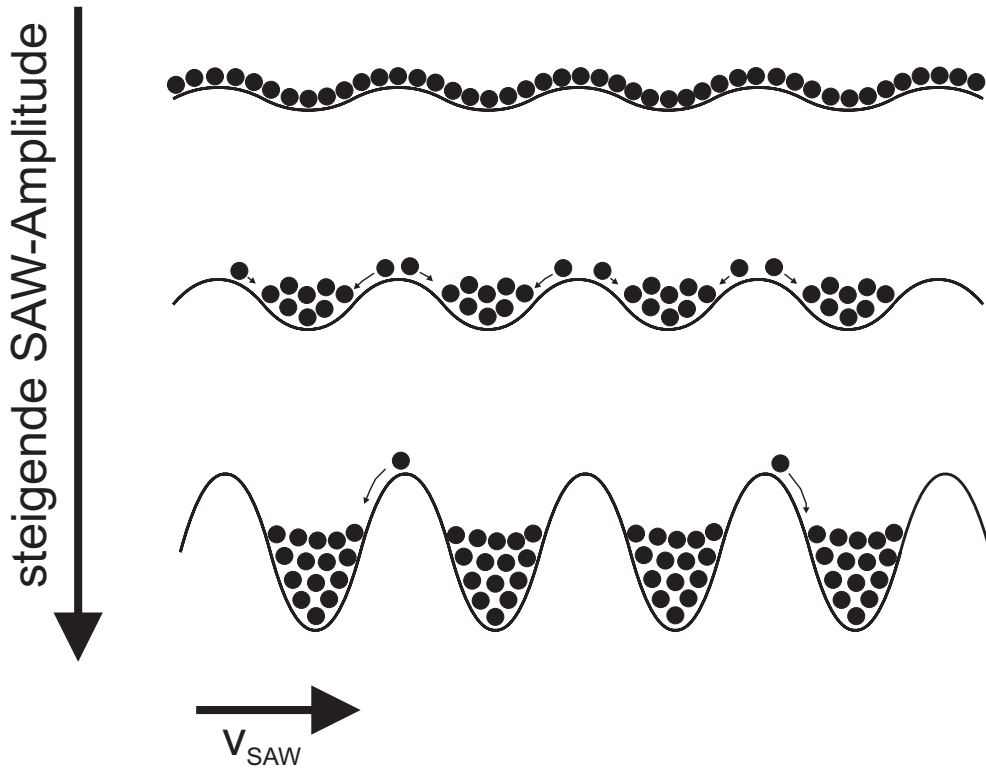


Abbildung 4.8: Akustoelektrischer Stromtransport im SAW-Potential in Abhängigkeit von der SAW-Amplitude

Die Amplitude der Welle ϕ_{SAW}^0 hat somit einen direkten Einfluss auf das Elektronensystem. Wird sie weiter erhöht, tritt die Situation aus Abb. 4.8 unten ein. Das SAW-Potential dominiert die Struktur des Elektronensystems und bricht den See der freien Elektronen in einzelne Abschnitte. In 2D-Systemen führt dies zu wandernden Streifen (beschrieben etwa in [100, 101, 102]), in 1D-Systemen zu Punkten [97], in denen Elektronen wie auf einem Band transportiert werden. Dafür müssen aber weitere, geometrische Voraussetzungen gegeben sein. Die Wellenlänge muss hinreichend klein zur Erzeugung solcher Drähte und Punkte sein und ausserdem die Ausdehnung des zugrunde liegenden 2D- bzw. 1D-Systems unterschreiten.

Bei Raumtemperatur ist daher mit steigender Leistung ein Anstieg des AE-Stromes proportional zur Amplitude der SAW zu erwarten bis die eben geschilderte Situation eintritt und sich die Elektronen nur noch mit der Geschwindigkeit der Welle fortbewegen. An diesem Punkt tritt eine Sättigung des Stromes unabhängig von der eingekoppelten Leistung ein.

Bei kleinen Temperaturen und ausreichend hohen Amplituden spielen auch Quantenzustände eine Rolle, die in den so erzeugten bewegten Drähten und Punkten vorhandenen sind.

Der von der Oberflächenwelle erzeugte akustoelektrische Strom hat mehrere Bestandteile:

$$j_{ae} = e\mu \langle n(E_{SAW} + E_l + E_p) \rangle \quad (4.29)$$

Neben der Elementarladung e , der Mobilität der Ladungsträger μ und der Ladungsträgerdichte n treten hier die einzelnen Feldkomponenten auf, die für den Stromtransport verantwortlich sind. So ist E_{SAW} das vom Wellenpotential erzeugte E-Feld. Der Ladungstransport durch die SAW führt zum elektrischen Feld E_l , das der Ausbreitungsrichtung der SAW entgegengesetzt ist. E_p ist ein Beitrag, der dann auftritt, wenn das untersuchte Materialsystem eine druckabhängige Leitfähigkeit aufweist. Dies wird als *anomaler akustoelektrischer Effekt* bezeichnet und wurde zum Beispiel in Dünnschichtsystemen beobachtet [103, 104]. Dabei wird die Leitfähigkeit von dünnen Schichten durch lokale Verspannungen verändert, die durch die mechanische Komponente der Oberflächenwelle indiziert werden.

Die Detektion des akustoelektrischen Effekts ist sowohl in geschlossenen als auch in offenen Systemen möglich. In letzteren transportiert die SAW Ladungen von einem Ende des Systems zum anderen und eine Spannung V_{ae} kann bestimmt werden. Ist das System kurzgeschlossen kann der Strom I_{ae} direkt gemessen werden. Das eben erwähnte Feld E_l entfällt hier aufgrund fehlender Ladungsakkumulation.

Sowohl der normale als auch der anomale akustoelektrische Effekt können aus einer Messung des AE-Stromes separiert werden werden. Dabei nutzt man aus, dass einmal der durch den Ladungstransport hervorgerufene Strom I_{SAW} von der Richtung der SAW abhängt, während das bei der druckabhängigen Komponente I_p nicht der Fall ist. Der Gesamtstrom I_{ae} ergibt sich dann zu:

$$I_{ae} = I_{SAW} + I_p \quad (4.30)$$

Bezeichnet man die beiden Richtungen der SAW in einer Delay-Line als 1 und 2 gilt zusätzlich $I_{SAW,1} = -I_{SAW,2}$ und $I_{p,1} = I_{p,2}$. Aus diesen Beziehungen erhält man die Werte für die einzelnen Bestandteile:

$$I_{SAW} = \frac{1}{2}(I_{ae,1} - I_{ae,2}) \quad (4.31)$$

und

$$I_p = \frac{1}{2}(I_{ae,1} + I_{ae,2}) \quad (4.32)$$

Dabei ist zu beachten, dass allgemein die Ströme durch eine CNT durchaus richtungsabhängig sein können. Der Grund dafür sind unterschiedlich gute Kontakte an S- und D-Elektroden, die sich dann in der Transparenz unterscheiden. Der Transport wird für unterschiedlich gepolte Vorspannungen durch den jeweiligen Eingangskontakt bestimmt, was sich in unsymmetrischen I-V-Kennlinien zeigt. So können beim AE-Strom unterschiedliche Ströme für beide Transportrichtungen auftreten, die jedoch ihre Ursache dann nicht im akustoelektrischen Transport haben.

Als eine weitere Komponente beim Stromtransport kann eine Vorspannung des gesamten Bauteils eingeführt werden. Dies hat Einfluss etwa auf die Effektivität der Impulsübertragung von der Welle auf das Elektronensystem. Auch die Richtung der Vorspannung spielt eine Rolle.

Es kann nicht nur die Welle Impuls auf das Elektronensystem übertragen, sondern

auch umgekehrt die Welle Impuls von den Elektronen aufnehmen. Diese Akustoelektrische Verstärkung wurde beispielsweise in Experimenten an 2D-Systemen beobachtet und ist von einer Vorspannung des Systems abhängig. Dabei handelt es sich um einen zweidimensionalen Leitungseffekt. Da allerdings das Verhältnis zwischen Schallpfad der IDTs und der von der CNT bedeckten Fläche sehr groß ist, ist eine solche Verstärkung der Welle wohl nicht registrierbar und deshalb soll dieser Effekt hier auch nicht weiter beschrieben werden.

4.5.2 Die Weinreich-Relation

Für den akustoelektrischen Transport hat Weinreich [105] eine Beziehung zwischen Strom und eingekoppelter SAW-Leistung hergeleitet, die für verschiedene Systeme modifiziert angewendet wurde [99, 106]. Sie lautet:

$$j = \mu \frac{\Gamma S}{v_{SAW}} \quad (4.33)$$

μ ist die Mobilität der Ladungsträger, Γ der akustoelektrische Dämpfungskoeffizient und S die Intensität der Oberflächenwelle.

Zunächst zeigt sich hier ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und SAW-Amplitude für den Fall, dass die Dämpfung der Welle konstant bleibt. Der Dämpfungskoeffizient beschreibt den Energieverlust, den die Welle auf ihrem Weg über das Substrat erleidet. Er hängt stark von den Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit) und Ausdehnung des untersuchten Systems ab und kann selbst auch wieder eine Abhängigkeit von der Leistung aufweisen. Wie eben bereits erwähnt wird aufgrund ihrer geringen Größe kein dämpfender Einfluss der KNR auf die SAW erwartet und somit ist auch Γ als konstant zu erwarten.

Trägt man den akustoelektrischen Strom über der SAW-Leistung auf, erhält man ($\Gamma = \text{const}$ angenommen) als Steigung:

$$m = \text{const} \cdot \mu \quad (4.34)$$

Auf diese Weise steht mit dem Stromtransport durch eine akustische Oberflächenwelle ein relatives Maß für die Mobilität der Ladungsträger in einer KNR zur Verfügung. Auch eine genauere Bestimmung der Mobilität ist möglich, wie weiter unten noch gezeigt wird.

Kapitel 5

Präparation von KNR-Metall-Kontakten

Die Platzierung von Kohlenstoffnanoröhren auf den Substraten spielt für fast alle Anwendungen eine wichtige Rolle. Nicht nur die präzise Kontaktierung mit Metallelektroden ist hierbei wichtig, auch eine hinreichend große Transparenz für den Stromtransport an den Kontaktstellen spielt eine Rolle.

Bei der Kontaktierung durch vorprozessierte Elektroden müssen die Röhren darauf abgelegt werden. Durch bloßes Aufspinnen oder -tropfen der KNR-Lösung ist dies nur zufällig zu erreichen. Mit akustischen Oberflächenwellen können Nanoröhren zumindest entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet werden.

Auch die Dielektrophorese (DEP) eröffnet eine Möglichkeit die Röhren zwischen vorprozessierten Elektroden anzulagern und sie sogar nach ihren Leitungseigenschaften zu sortieren [107, 108, 109].

Für die Verbesserung der Kontakte zwischen Metall und KNR kann ein Annealingschritt von Vorteil sein (Kap. 2.4).

Dielektrophorese und Annealing wurden in früheren Arbeiten für Siliziumsubstrate untersucht. Da hier aber mit $LiNbO_3$ ein anderes Substrat Verwendung fand, wurden sie noch einmal einer genaueren Untersuchung unterworfen.

5.1 Positionierung durch Dielektrophorese

Bringt man einen polarisierbaren Partikel in ein homogenes elektrisches Feld, entstehen Polarisationsladungen und der entstehende Dipol richtet sich entlang der Feldlinien aus. Da die Kräfte auf die Ladungen im Gleichgewicht entgegengesetzt gleich groß sind, ist die Nettokraft auf den Partikel gleich Null.

Anders verhält es sich, wenn sich der Partikel in einem inhomogenen Feld befindet (siehe Abb. 5.1).

Auch hier bildet sich ein Dipol, der sich ausrichtet. Die auf diesen Dipol wirkende Kraft lässt sich mit einer Taylorentwicklung berechnen [110, 111]. Man erhält in erster Näherung

$$\vec{F} = \vec{p} \times \nabla \vec{E} \quad (5.1)$$

und erkennt, dass die auf den Partikel wirkende Kraft nicht mehr vom Feld selbst, sondern von dessen Gradienten $\nabla \vec{E}$ abhängt. Eine KNR wird häufig als Zylinder

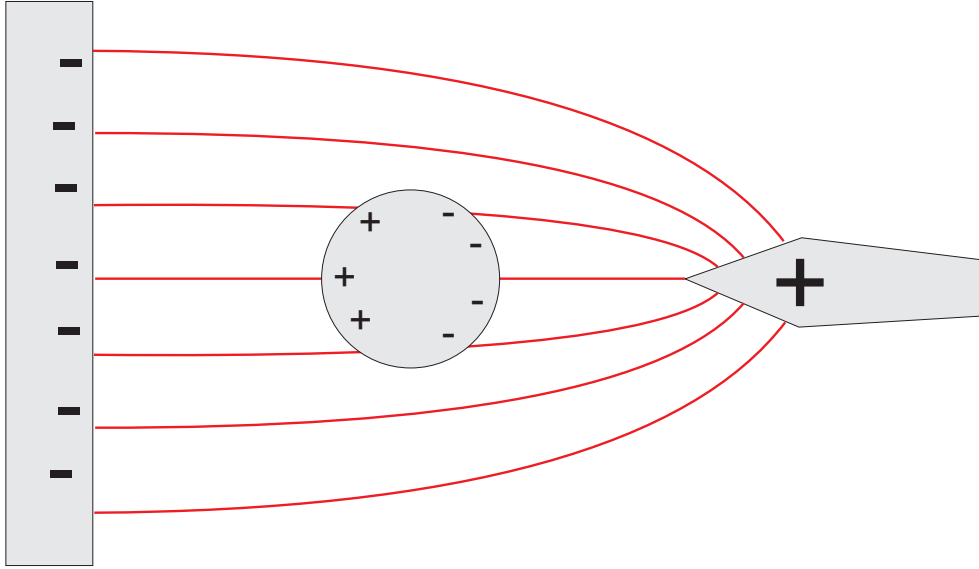


Abbildung 5.1: Ein polarisierbarer Partikel in einem inhomogenen elektrischen Feld.

angenähert und man kann die Kraft wie folgt formulieren [112, 113, 114]:

$$\vec{F}_{DEP} = \frac{\pi d^2 l}{8} \cdot \epsilon_m \text{Re} K_f \nabla |\vec{E}|^2 \quad (5.2)$$

mit

$$K_f = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \quad (5.3)$$

dem sogenannten Clausius-Mosotti-Faktor.

d und l sind Durchmesser und Länge der KNR, ϵ_p^* und ϵ_m^* die komplexen Permittivitäten des Partikels (respektive hier der Nanoröhre) und des umgebenden Mediums.

Die Richtung, in der die dielektrische Kraft wirkt, wird damit von diesen Permittivitäten bestimmt. Ist der Partikel polarisierbarer als das ihn umgebende Medium wird er in Richtung höherer Feldstärken bewegt (positive DEP). Im umgekehrten Fall wirkt die Kraft zu niedrigeren Feldstärken hin (negative DEP).

Die dielektrophoretische Kraft kann genutzt werden, um Kohlenstoffnanoröhren zwischen zwei vorprozessierten Elektroden anzulagern. Ein Tropfen einer Nanoröhrenlösung wird auf die Probe mit den Elektroden gebracht. Im Raum oberhalb der Elektroden wird beim Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung an diese ein inhomogenes elektrisches Feld erzeugt. Durch das Wechselfeld werden elektrophoretische Effekte ausgemittelt. Die Feldstärke ist in der Umgebung der Elektroden höher als oberhalb davon. Gleichzeitig verfügen die KNR über eine sehr starke Polarisierbarkeit. Dies führt dazu, dass die Röhren eine positive dielektrische Kraft erfahren, sich dadurch zu den Elektroden hin bewegen und diese überbrücken.

In der Literatur wurden bereits gute Ergebnisse beim Ausrichten von Kohlenstoffnanoröhren mittels DEP beschrieben [107, 115]. Diese sollen nun auf $LiNbO_3$ als

Substratmaterial nachvollzogen werden. Die Effektivität der Ausrichtung (sprich die Anzahl von einzeln kontaktierten KNR) hängt von einer Vielzahl an Parametern ab:

- Konzentration der KNR-Lösung
- Dauer der Ultraschallbehandlung der Lösung
- Form und Abstand der Elektroden
- Amplitude und Frequenz des HF-Signals
- Dauer der DEP

Diese Parameter sind gleichzeitig nicht vollständig unabhängig voneinander, sondern beeinflussen auch wechselseitig das Ergebnis. So führt beispielsweise eine stärkere Verdünnung der Lösung zu weniger Nanoröhren pro Volumen. Es ist daher zu erwarten, dass sich weniger KNR an den Elektroden finden. Bei einer gleichzeitigen Erhöhung der HF-Amplitude, was einer größeren Reichweite der DEP entspricht, sollte die Ausbeute an kontaktierten KNR aber wieder ansteigen. Die Variation einzelner Parameter kann also zu gegenläufigen Ergebnissen führen

Das Design der Elektroden beeinflusst das Aussehen des E-Feldes und damit die DEP-Kraft. Auch der Wellenwiderstand ändert sich mit der Form der Elektroden und damit kommt auch eine weitere frequenzabhängige Komponente hinzu.

Die Frequenz ist auch mit der Permittivität verknüpft ($\epsilon^* = \epsilon - i\frac{\sigma}{\omega}$), von der die Kraftwirkung direkt abhängt.

Daher wurden im Experiment verschiedene Prozessparameter variiert, um den für unsere Strukturen optimalen Parametersatz zu finden.

An Kanten von Elektroden treten höhere elektrische Felder auf, gleichzeitig sind diese dort stark inhomogen. Daher wurden spitze Elektroden im Abstand von $1 - 2\mu\text{m}$ verwendet (siehe auch Abb. 5.2), um die KNR gezielt dort anzulagern [114, 116]. Auf einem LiNbO_3 -Chip wurden 26 bzw. 56 Elektrodenpaare fabriziert. Dies ermöglichte die simultane Durchführung einer großen Anzahl von Ausrichtungsvorgängen. Insgesamt wurden dabei knapp 1700 Elektrodenpaare untersucht.

Abb. 5.3 zeigt vereinfacht das Design der Proben. Die größeren Strukturen (Kontaktpads, Zuleitungen) wurden fotolithographisch, die eigentlichen Elektroden mit dem Elektronenstrahlolithographen hergestellt. Neben der Zeitersparnis hat diese Vorgehensweise den weiteren Vorteil, dass die Elektroden im Hinblick auf spätere Annealing-Experimente aus unterschiedlichen Metallen gefertigt werden können. Die Vergrößerung zeigt die spitzen Elektroden für die Ausrichtung der KNR, für die spätere elektrische Charakterisierung wurden auch Gateelektroden hinzugefügt. Auch die kleinen Bondpads sind zu diesem Zweck vorgesehen. Die größeren Bondpads werden für die DEP verwendet.

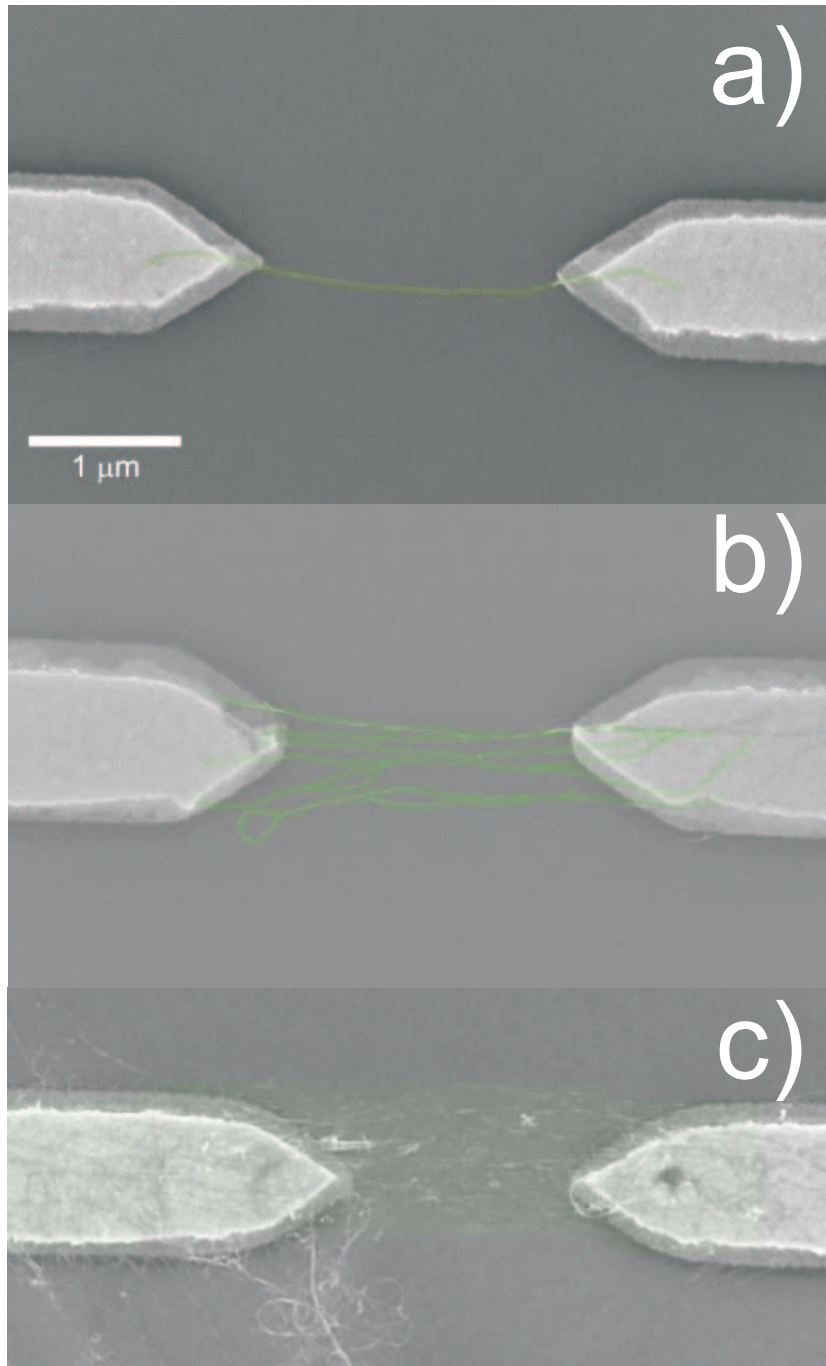


Abbildung 5.2: Die REM-Bilder zeigen Beispiele für die Kategorien, in die die Ergebnisse der DEP-Experimente eingeteilt wurden: Einzelkontakte (a), Bündel (b) und Netzwerke (c). Die Nanoröhren sind grün hervorgehoben.

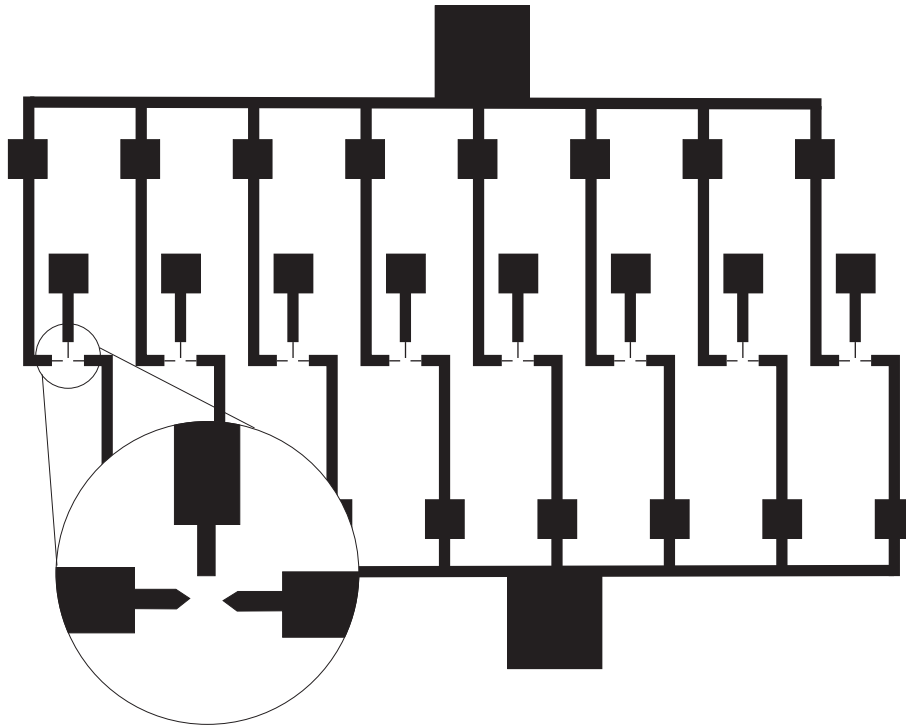


Abbildung 5.3: Diese Schemazeichnung zeigt vereinfacht das Grundprinzip der DEP-Pattern. In der Vergrößerung sieht man die spitzen Source- und Drainelektroden, an denen auch das AC-Feld über die großen Bondpads angelegt wird. Diese und die anderen Elektroden werden dann über die kleineren Bondpads kontaktiert, wobei davor die Verbindung zum großen Bondpad durch einfaches Abkratzen getrennt wird.

Für alle Experimente wurden die Röhren von *Tubes@Rice* verwendet. Die KNR-Lösung wurde im Ultraschallbad behandelt um Bündel von Nanoröhren aufzulösen. Danach wurde ein Tropfen von etwa $5 - 10\mu L$ der Lösung auf den Chip gebracht und das HF-Signal bei einer festen Frequenz von $10MHz$ aktiviert. Nach einer bestimmten Dauer wurde die DEP beendet und die KNR-Lösung mit Stickstoff vom Chip geblasen. Das Ergebnis wurde im REM überprüft und die erreichten Kontakte in drei Kategorien eingeteilt. Neben *Einzelkontakten* wurden auch *Bündel* (wenige, zählbare Nanoröhren) und *Netzwerke* (viele, nicht zählbare Nanoröhren) gefunden. In Abb. 5.2 sind Beispiele zu sehen.

Die Diagramme in Abb. 5.4 zeigen die Ergebnisse der Variation von KNR-Konzentration, Ultraschallbehandlung, RF-Amplitude und DEP-Dauer. Die aufgetragenen Prozentzahlen beziehen sich immer auf die Gesamtzahl der bezüglich der jeweiligen Parameter untersuchten Elektrodenpaare. Danach werden die Resultate kurz erläutert und diskutiert.

KNR-Konzentration der Lösung

Die geringere Konzentration der Lösung bietet mehrere Vorteile. Wenn sich weniger Röhren in der Lösung befinden, können sie besser dispergieren. Auf diese Weise werden weniger Bündel oder Netzwerke angelagert. Bei der Herstellung der Verdünnung werden die neuen Lösungen erneut zentrifugiert. Auf diese Weise

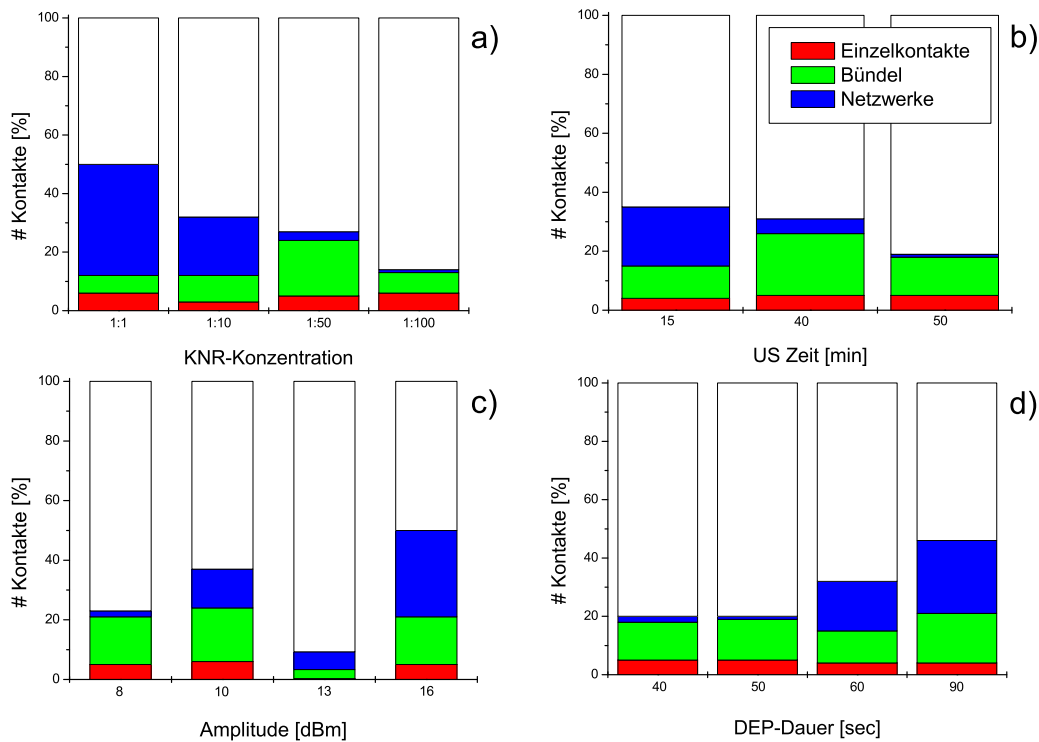


Abbildung 5.4: Die Ergebnisse einer DEP-Evaluation von 1699 Einzelkontakten. Rot sind die Einzelkontakte dargestellt, grün markiert die Bündel und blau die Netzwerke. Der Anteil der nicht kontaktierten Elektroden ist weiß dargestellt.

sollen gleichzeitig auch Schmutzablagerungen vermieden werden, da Verunreinigungen beim Dekantieren zurückbleiben.

Die Verringerung der Dichte der Kohlenstoffnanoröhren in der Lösung wurde erreicht, indem ein Teil der Suspension mit einer entsprechenden Menge Reinstwasser verdünnt wurde. So wurden Konzentrationen 1 : 10, 1 : 50 und 1 : 100 der Ursprungslösung (ca. 600mg/L) hergestellt.

Zuerst fällt auf, dass der Gesamtanteil kontaktierter Elektrodenpaare sinkt. Bei sinkender Dichte an KNR-Material in der Flüssigkeit verringert sich die Anzahl der Röhren in „Reichweite“ der DEP. Die Verdünnung führte aber auch zu einer signifikanten Reduktion der relativen Zahl abgelagerter Netzwerke, wie Abb. 5.4 (a) zeigt. Die Menge der erhaltenen Einzelkontakte bleibt in etwa konstant. Das gleiche gilt tendenziell für Bündel.

Grundsätzlich wäre davon auszugehen, dass die verdünnte Lösung relativ die gleiche Menge an vernetzten KNR enthält, wie die Ursprungslösung. Die vorliegenden Ergebnisse lassen allerdings darauf schließen, dass die schwereren Bestandteile der Suspension effektiv entfernt werden. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die zu verdünnende Flüssigkeitsmenge eher aus der oberen Hälfte des Behälters entnommen wird. Die schwereren Anteile sinken dagegen auf den Grund des Gefäßes ab. Auch die bereits erwähnte erneute Zentrifugierung leistet ihren Beitrag zur Reduzierung von Netzwerken.

Die KNR-Konzentration ist damit ein wichtiger Parameter bei der Herstellung von KNR-Bauteilen.

Dauer der Ultraschallbehandlung

Kohlenstoffnanoröhren tendieren in wässriger Lösung aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften dazu Bündel zu bilden. Das polare Tensid SDS umgibt die Röhren mit einer hydrophilen Hülle, die die Wasserlöslichkeit ermöglicht. Damit diese Umhüllung erfolgen kann, müssen vorhandene Bündel zunächst getrennt werden. Daher wurden die Lösungen vor dem Aufbringen auf die Substrate in einem Ultraschallbad behandelt.

Bei einer Behandlungszeit von 15min dominieren wieder Netzwerke und Bündel (Abb. 5.4 (b)). Durch eine Erhöhung der Dauer der Behandlung auf 40 und 50min konnte die Bildung von Netzwerken stark reduziert werden. Der relative Anteil von Einzelkontakten bleibt konstant.

Auffällig ist wiederum, dass sich die absolute Anzahl von kontaktierten Elektroden verringert.

Defekte in KNR stellen Instabilitäten dar, an denen die Röhren durch Ultraschall-Behandlung abgeschnitten werden können. Dies führt mit steigender Behandlungsdauer zu kürzeren Röhren, deren Länge kleiner als der Abstand der Elektroden ist. Diese können dann nicht mehr überbrückt werden und die Zahl an Kontakten sinkt. REM-Untersuchungen bestätigten das Vorhandensein von kleinen Röhren, viele auch kürzer als $1\mu\text{m}$, besonders auch in häufig benutzten und damit oft ultraschall-behandelten Lösungen.

Eine lange Aufbereitung der Röhren im Ultraschallbad ist damit insofern von Vorteil, als dass die ungewollten Netzwerke und KNR-Klumpen auf den Proben reduziert werden. Die Gefahr von unvorhergesehenen Kurzschlüssen durch große Netzwerke zwischen den Zuleitungen sinkt.

Variation der Amplitude

Die angelegte Wechselspannung erzeugt ein elektrisches Potential ϕ , das über $\vec{E} = -\nabla\phi$ wiederum mit der dielektrophoretischen Kraft verknüpft ist.

Mit der Amplitude verändert sich die Reichweite der DEP und auch die DEP-Kräfte ändern sich. Es ist daher zu erwarten, dass die Anlagerung von KNR mit steigender Amplitude zunimmt. Im Experiment wurde sie von 8dBm bis zu 16dBm variiert. Dies entspricht peak-to-peak-Spannungen von etwa $1.6 - 4\text{V}$.

Betrachtet man die in Abb. 5.4 (c) dargestellten Ergebnisse, so lassen sich keine starken Tendenzen erkennen. Während die Ausbeute von einzeln kontaktierten Röhren nur wenig variiert und auch die Anlagerung von Bündeln sich nicht stark ändert, steigt die Menge an angelagerten Netzwerken signifikant mit der angelegten Spannung.

Die insgesamt schwache Ausbeute bei 13dBm ist umso bemerkenswerter, als dass es sich hier nicht um eine einzelne Probe handelt, die einen zufälligen Ausreißer darstellen könnte. Insgesamt wurden für diesen Amplitudenwert 338 Kontakte untersucht, von denen gerade einmal 31 überbrückt wurden. Eine Erklärung für die geringe Kontaktierung wurde nicht gefunden.

In der Literatur wurden bei entsprechenden Experimenten meist peak-to-peak-Spannungen von $5 - 10\text{V}$ gelegentlich auch 20V verwendet [116, 114, 113, 107]. Tendenziell zeigen diese Experimente mit steigender Spannung auch eine erhöh-

te Anlagerung von KNR, wobei in einigen Fällen das Augenmerk nicht auf der Kontaktierung einzelner Röhren lag.

Grundsätzlich ist eine möglichst kleine Amplitude von Vorteil, um zu starke Anlagerung von Netzwerken und Verschmutzungen zu vermeiden.

Variation der DEP-Dauer

Gelöste KNR werden in einem bestimmten Zeitraum von ihrer ursprünglichen Position durch die DEP-Kraft zu den Elektroden hin transportiert. Die Dauer dieses Vorgangs hängt von verschiedenen Aspekten ab. Zum einen spielen der Abstand der Röhre zu den Elektroden und der Betrag der wirkenden Kraft eine elementare Rolle. Die Kraft wiederum hängt nach Gl. (5.2) vom Gradienten des herrschenden E-Feldes und der Polarisierbarkeit der Röhren ab. Zum anderen trägt auch die Brownsche Bewegung, die sich der Kraftwirkung entgegen stemmt, zur Dauer des Prozesses bei.

Abb. 5.4 (d) zeigt die Ergebnisse der Variation der Dauer der DEP-Behandlung zwischen 40 und 90sec¹. Mit steigender Dauer steigt die Zahl der Netzwerke wieder rapide an. Dies ist auch plausibel, da mit der Zeit immer mehr Nanoröhren zu den Elektroden gelangen. Auch die Menge der kontaktierten Bündel zeigt eher steigende Tendenz. Die Zahl der einzeln kontaktierten Röhren variiert nur im Prozentbereich.

In anderen Arbeiten ([117, 112, 115]) wurde auch theoretisch die Zeitdauer untersucht, die eine Röhre abhängig von Position, Umgebungsbedingungen und auch der Frequenz benötigt, um sich an Elektroden anzulagern. *Li et al* gehen beispielsweise von Abständen von einigen Millimetern zu den Elektroden aus. *Dimaki* betrachtet dagegen Dimensionen von einigen 10 μ m, bezieht aber noch eine eventuelle Strömung mit ein. Für ähnliche Bedingungen wie in den vorliegenden Untersuchungen (KNR gelöst in SDS, Frequenzen in der Größenordnung von einigen MHz) ergeben sich in den Rechnungen aber gewisse Tendenzen. So findet eine effektive Anlagerung selbst für kleine Abstände ab etwa 30 Sekunden DEP-Behandlung statt. Für eine Zeitdauer von 60sec oder mehr steigt allerdings die Bildung von Bündeln und Netzwerken stark an [117]. Dies stimmt mit den vorliegenden Ergebnissen überein.

Für die Dauer der dielektrophoretischen Ausrichtung von Kohlenstoffnanoröhren sind also 40 – 50sec ausreichend, um genügend Kontakte zu erhalten und gleichzeitig die Anlagerung von Netzwerken zu verhindern.

Die **Frequenz** des HF-Signals wurde hier (aus Zeitmangel) keiner genaueren Analyse unterzogen. In anderen Arbeiten werden meist Frequenzen zwischen 1 und 10MHz verwendet. Theoretische Betrachtungen [115, 112] zeigen dass F_{DEP} mit der Frequenz über mehrere Größenordnungen (abhängig von Leitfähigkeit

¹Dabei ist zu bemerken, dass DEP-Experimente auch über 30, 120 und 180sec durchgeführt wurden, allerdings jeweils nur für eine einzelne Probe und außerdem bei letzteren beiden für eine Verdünnung von 1 : 100. Dadurch ist eine statistische Aussage nicht mehr möglich. Sehr ungewöhnlich war, dass bei einer Behandlungsdauer von 30sec fast alle Elektrodenpaare überbrückt wurden, wobei überproportional viele Netzwerke (67%) gefunden wurden, allerdings nur sehr wenige einzelne Röhren (2%).

und Lösungsmittel) konstant bleibt, zu höheren Frequenzen hin aber sinkt und sogar negativ werden kann (negative Dielektrophorese). Für in SDS gelöste Nanoröhren nimmt F_{DEP} ab einigen zehn MHz ab und wird im GHz-Bereich negativ. Effizienz und Ausbeute sinken dann sehr stark.

Der in der Literatur wird sehr häufig eine Frequenz $f = 10\text{MHz}$ genutzt, so dass diese auch für alle vorliegenden Experimente verwendet wurde. Man befindet sich noch im Bereich konstanter DEP-Kraft, wodurch eine möglichst hohe Ausbeute zu erwarten ist.

Gelegentlich wurde bei den Untersuchungen auch der Effekt bemerkt, dass eine DEP-Elektrode und die Gateelektrode von einer KNR überbrückt wurden. Dabei wird die ungeerdete Gateelektrode von benachbarten Elektroden *gefloatet* und so ebenfalls elektrisch geladen. Dies führt dann zu Anlagerungen von KNR auch an dieser Elektrode. In der Literatur wird dies *floating dielectrophoresis* genannt und es wurde berichtet, dass mit solchen gefloateten Elektroden ebenfalls die Ausbeute an Einzelkontakten gesteigert werden konnte [113, 114]. Bei unseren Versuchen konnte allerdings kein Unterschied zur „direkten“ Dielektrophorese festgestellt werden.

In der Zusammenfassung lässt sich sagen, dass die Dielektrophorese eine schnelle Methode für die Ausrichtung von Kohlenstoffnanoröhren auf LiNbO_3 ist, die relativ zuverlässig die Präparation einzeln kontaktierter Röhren auf vorgefertigten Metallelektroden erlaubt. Die Ausbeute an Einzelkontakten konnte im Rahmen dieser Versuche nicht stark verbessert werden. Allerdings lassen sich bei geeigneter Wahl der Parameter die Zahl der nicht gewollten Netzwerke stark reduzieren: Niedrige KNR-Konzentration (1 : 100), eine Ultraschallvorbehandlung von etwa 50 Minuten, eine möglichst niedrige Amplitude des HF-Signals (8dBm) und eine Dauer der DEP-Behandlung von $40 - 50\text{sec}$.

Dadurch vermeidet man Kurzschlüsse zwischen Kontakt- und Gateelektroden oder auch zwischen Zuleitungen. Gleichzeitig ist aber für alle Parameter die Kontaktierung von zumindest einigen einzelnen KNR gewährleistet, was für die Untersuchung der Röhren völlig ausreichend ist.

Für die Zukunft bietet eventuell die Kombination mit akustischen Oberflächenwellen eine Möglichkeit der Verbesserung. Bei stark verdünnten Lösungen können die KNR gut dispergieren. Gleichzeitig wird bei kleinen HF-Amplituden nur ein geringer Anteil des aufgebrachtten Flüssigkeitstropfens erfasst. Eine SAW könnte dazu verwendet werden, den Flüssigkeitstropfen zu durchmischen und so immer neue Röhren in die Nähe der Elektroden zu transportieren. Dadurch wird die Effizienz der Anlagerung erhöht und der Nachteil der geringen Reichweite der DEP kompensiert.

Die SAW bietet aber noch eine weitere Möglichkeit der KNR-Ausrichtung, die im nun folgenden Kapitel erläutert wird.

5.2 SAW-basierte Ausrichtung

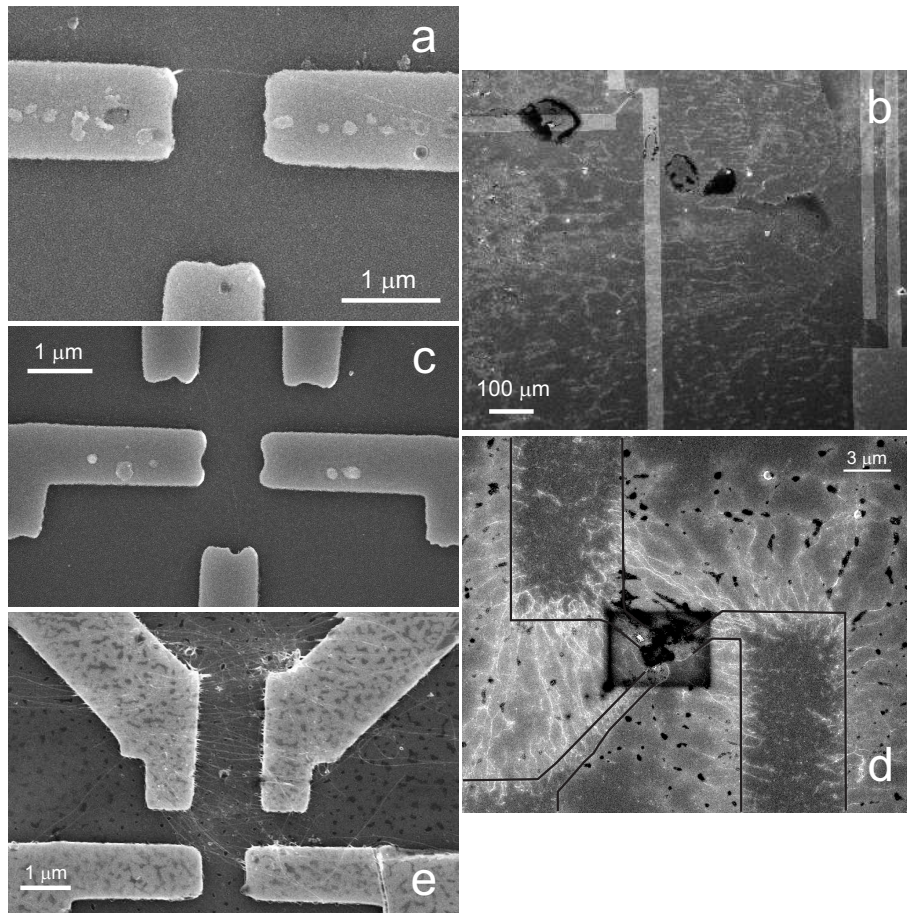


Abbildung 5.5: Einige Beispiele für die Ausrichtung von Kohlenstoffnanoröhren mittels SAW.

Kohlenstoffnanoröhren sind sehr stark polarisierbar und im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass diese Eigenschaft dazu genutzt werden kann um sie mittels Dielektrophorese an präprozessierten Elektroden anzulagern. Akustische Oberflächenwellen werden auf piezoelektrischen Materialien immer von einem elektrischen Feld begleitet, daher erfahren KNR im Schallpfad einer Oberflächenwelle ebenfalls eine Polarisation. Daraus resultiert ein Ausrichtungseffekt, mit dessen Hilfe man die Röhren auf vorprozessierten Elektroden platzieren kann. In [118] wurde dieses Verfahren erstmals vorgestellt, wobei hier noch keine Elektroden vorprozessiert waren, sondern nur das blanke Substrat verwendet wurde.

Die Ausrichtung funktioniert wie folgt: Man bringt einen Tropfen der KNR-Lösung (etwa $0.2 - 0.4 \mu L$) in den Schallpfad der Oberflächenwelle und bedeckt den Chip mit einem weiteren Stück $LiNbO_3$, so dass sich nur ein sehr dünner Flüssigkeitsfilm zwischen den beiden Stücken befindet. Die angeregte Rayleigh-Welle breitet sich über den Chip aus und unter dem Einfluss des elektrischen SAW-Feldes werden die KNR polarisiert. Aufgrund dieser Polarisation richten sich die Röhren in Ausbreitungsrichtung der Welle aus.

Die Oberflächenwelle überträgt durch ihre mechanische Komponente auch einen Impuls an die Flüssigkeit oberhalb des Substrats, wodurch eine Welle in der Flüssigkeit erzeugt wird. Diese Welle wandert bis zum Decksupstrat und wird daran reflektiert. Durch die Überlagerung der Wellenzüge entsteht in dem Flüssigkeitsfilm eine stehende Wasserwelle in Ausbreitungsrichtung. Senkrecht dazu treten mikrofluidische Strömungen auf, die ebenfalls auf die KNR einwirken.

Aus beiden Komponenten resultiert eine Ausrichtung der KNR in einem Winkel von 25 bis 45° relativ zur Ausbreitungsrichtung der SAW. Zusätzliche Details finden sich in [118].

Auf den Substraten wurden IDTs mit einer Periodizität von etwa $30\mu\text{m}$ (Frequenz rund 130MHz) und Elektrodenstrukturen gefertigt. Der Tropfen CNT-Lösung wurde nach Anregen der SAW auf das Substrat möglichst abseits der IDTs platziert. Nach etwa 20 Minuten wurde die SAW abgeschaltet und Lösungsmittelreste in Reinstwasser abgespült. Die Elektroden wurden daraufhin im REM untersucht, um geeignete KNR-Kontakte zu identifizieren.

Unterschiedliche Resultate für die SAW-Ausrichtung sind in Abb. 5.5 zu sehen. Das Bild b zeigt einen Ausschnitt eines SAW-Chips nach dem Ausrichtevorgang. Am rechten Rand ist der IDT zu sehen, links davon erkennt man die Zuleitungen der Elektroden. Da die KNR-Lösung unverdünnt verwendet wurde, sind viele Reste des Tensids und der Nanoröhren übrig. In diesen Rückständen ist in der Nähe des IDT der Verlauf der Strömung zu erkennen, was die mikrofluidischen Eigenschaften der Oberflächenwelle zeigt.

Links oben (a) ist der Idealfall abgebildet. Man erkennt ein von einer KNR überbrücktes Elektrodenpaar sowie eine Gateelektrode.

Die beiden Bilder darunter (c und e) zeigen dagegen die Nachteile auf, die diese Methode in sich birgt. Eine einzelne Röhre gezielt anzulagern ist fast unmöglich. Im mittleren Bild überbrückt die Röhre nicht die nominellen Source- und Drainelektroden sondern zwei Gates. Für reine Untersuchungen zum Stromtransport ist dies nicht sonderlich problematisch, für Experimente zum akustoelektrischen Strom ist jedoch die Anlagerung in Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle sinnvoll. Auch ein Kurzschluss zwischen den Biaselektroden zu einer Gateelektrode ist unerwünscht, wenn erstere eine KNR kontaktieren.

Beim Auflegen des Deckstücks wird die KNR-Lösung häufig auch auf die IDTs gespült (b) und diese so kurzgeschlossen. Dies lässt sich jedoch vermeiden, indem man eine möglichst geringe Menge der Lösung verwendet und ein kleines Deckstück möglichst genau zwischen den IDTs platziert.

Auch die Anzahl der ausgerichteten Röhren ist nur schwer zu kontrollieren. Oft werden die Elektroden von verknäulten KNR oder vielen parallelen Röhren bedeckt. Eine einzelne Röhre zwischen S und D ohne Kurzschluss zum Gate tritt nur etwa in 1 Prozent aller Kontakte auf.

Eine weitere Auffälligkeit bei der SAW-unterstützten Ausrichtung zeigt Abb. 5.5 (d). Die Nanoröhren stehen sehr häufig senkrecht von den Elektroden ab. An den Elektroden wird das elektrische Feld der Welle kurzgeschlossen und ist dadurch sehr inhomogen. Das führt zu einem der Dielektrophorese ähnlichen Effekt. Die Röhren lagern sich auf Grund ihrer Polarisierung entlang der Feldlinien an die

Metallelektroden an.

Für die Herstellung von KNR-Bauteilen (speziell tube-on-metal) ist diese Methode der Anlagerung nur bedingt geeignet. Wegen der geringen Ausbeute an Einzelkontakten ist für diesen Fall die Dielektrophorese das bessere Mittel. Spielt aber die Anzahl der angelagerten KNR keine große Rolle, so ist die SAW-Ausrichtung eine schnelle Möglichkeit um diese Anlagerung zu bewerkstelligen.

Doch nicht nur für die Präparation von tube-on-metal-Proben ist die SAW-Ausrichtung geeignet. Auch bei der Herstellung von metal-on-tube-Bauteilen wurde die Methode verwendet. Bringt man die Röhren durch bloßes Auftropfen oder Aufspinnen der Lösung auf den unbehandelten Chip, ist keine Vorzugsrichtung gegeben und die Röhren zeigen in alle Richtungen. Durch die SAW-unterstützte Ausrichtung auf den Substraten werden die KNR bereits in Ausbreitungsrichtung der SAW positioniert und so die Anzahl möglicher Kandidaten für eine spätere Kontaktierung merklich erhöht. Denn für die Untersuchung des akustoelektrischen Stroms liegen die Röhren idealerweise entlang des Schallpfades.

5.3 Verbesserung der Kontakte durch Annealing

Bei den Messungen von tube-on-metal-Proben treten immer wieder schlechte Kontakteigenschaften zwischen KNR und Elektroden auf. Dies äußerte sich in stark nichtlinearen I-V-Kennlinien, bei denen auch bei Raumtemperatur eine Blockaderegion von mehreren hundert meV auftritt.

Die Ursachen von mangelhaften KNR-Metall-Kontakten wurden in Kapitel 2.4 diskutiert. Auch die Möglichkeit der Verbesserung durch Annealing wurde in diesem Zusammenhang erläutert.

In der Literatur gibt es keinen einheitlichen Standpunkt für die Vorgehensweise beim Tempern von Kohlenstoffnanoröhren. In den Artikeln werden Temperaturen von 300 bis 800°C genannt [54, 55, 50, 51, 56] und auch für die Dauer variieren die Angaben von wenigen zehn Sekunden bis zu einigen Minuten.

Bei den Experimenten zum Annealing wurden daher zwei Ziele verfolgt. Zum einen wurde die Verwendbarkeit von $LiNbO_3$ als Substrat untersucht, zum anderen sollten die optimalen Arbeitsparameter für den Vorgang identifiziert werden. Dabei wurden auch unterschiedliche Materialien für die Elektroden verwendet, an denen die KNR mittels Dielektrophorese angelagert wurden. Die Elektroden bestanden aus Palladium, Gold, Titan und Aluminium.

Nach der Präparation der Proben wurden die Widerstände der erhaltenen Kontakte gemessen. Danach wurden die Proben für 10 bzw. 20min in einem Annealingofen [119] in Formiergasatmosphäre (90%Ar/10%H₂) ausgeheizt. Die Temperatur wurde in 100°C-Schritten von 300 auf 600°C in erhöht. Nach jedem Heizvorgang wurde eine I-V-Kennlinie aufgenommen und der Kontaktwiderstand bestimmt. Die Abb. 5.6 und 5.7 bieten einen Überblick über die Ergebnisse der Untersuchungen.

Für **Palladiumelektroden** (Abb. 5.6, oben) bewegt sich der Kontaktwiderstand direkt nach der Präparation typischerweise im Bereich von Megaohm. Bereits bei

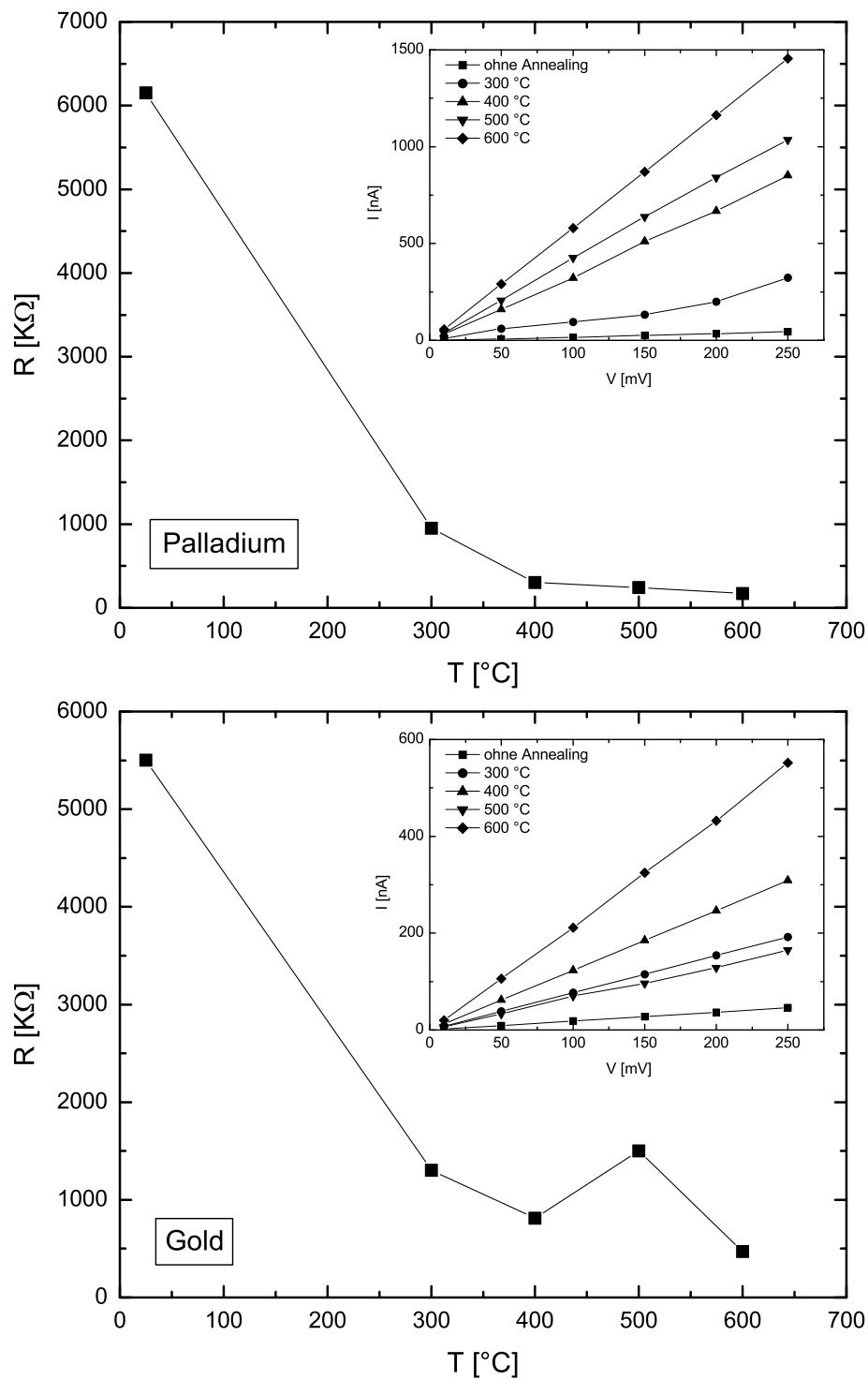


Abbildung 5.6: Reduktion des Widerstandes durch Annealing bei Palladium- und Goldelektroden

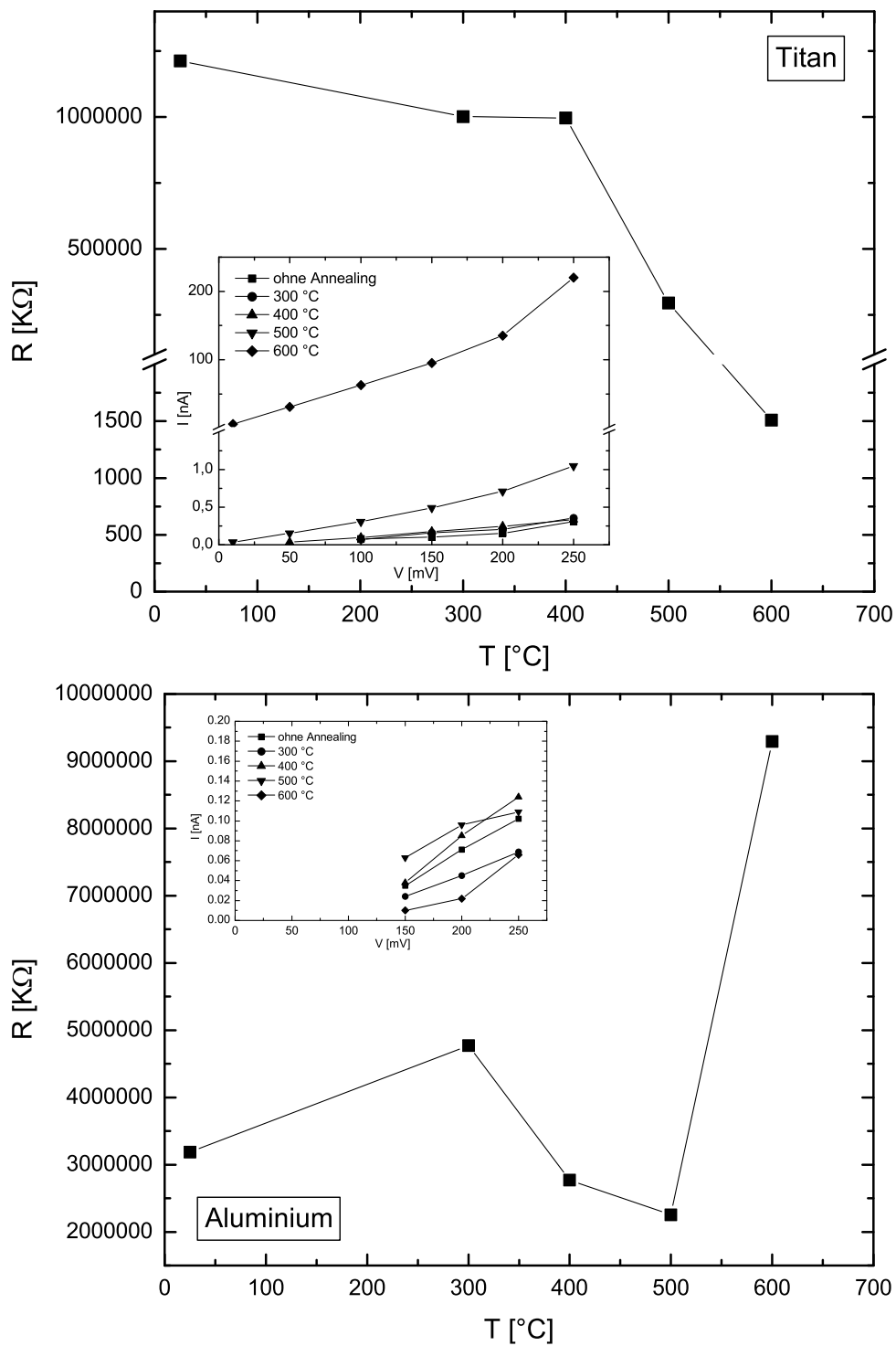


Abbildung 5.7: Reduktion des Widerstandes durch Annealing bei Titan- und Aluminiumelektroden

einer Temperatur von 300°C wird eine Verbesserung der Leitfähigkeit um einen Faktor 6 erreicht. Mit den folgenden Schritten kann der Widerstand noch auf einen Wert von rund 170k Ω gedrückt werden und der Verlauf ist exponentiell abnehmend. Das dargestellte Beispiel stellt den Idealfall der Widerstandsreduktion dar. Es treten auch Abweichungen vom typischen Verlauf auf, die im Rahmen der nächsten Beispiele gezeigt werden.

Im zweiten Beispiel (Abb. 5.6, **Goldelektroden**) ist das Resultat vom Verlauf her ähnlich. Der Anfangswiderstand von einigen M Ω wird auf einige 100k Ω reduziert. Auffällig ist die Erhöhung des Widerstandes nach dem Annealingschritt bei 500°C. Dies trat speziell bei Goldelektroden häufiger auf und war nicht auf einen bestimmten Temperaturschritt beschränkt. Es wurde in einem anderen Fall auch eine Erhöhung des Widerstandes von 500k Ω auf mehr als 10M Ω bereits nach dem ersten Aufheischritt gemessen. Im weiteren Verlauf fiel der Widerstand wieder wie gewohnt ab.

Da die Proben nach dem Heizen und der Widerstandsmessung meist einige Stunden oder auch Tage an Umgebungsluft gelagert wurden, liegt die Vermutung nahe, dass die durch das Heizen entfernten Wasser- oder Sauerstoffverschmutzungen wieder auftreten und so den Effekt des Annealings rückgängig machen. Um dies zu verifizieren wurde eine Probe nach dem ersten Ausheizen über mehrere Wochen hinweg immer wieder ohne zwischenzeitliche Temperschritte vermessen. Dabei trat anfangs - wie bei den meisten Proben - eine starke Reduktion des Widerstandes auf (von 25M Ω auf 400k Ω bei $T = 300^\circ\text{C}$). Nach wenigen Tagen war der Widerstand wieder auf etwa 2.5M Ω angestiegen und blieb während der nächsten Tage in etwa konstant. Durch einen erneuten Temperschritt ($T = 400^\circ\text{C}$) konnte der Widerstand erneut auf rund 400k Ω reduziert werden. Im weiteren Verlauf erhöhte er sich nicht mehr stark. Leichte Erhöhungen des Widerstands wurden bei den jeweils folgenden Heizschritten wieder egalisiert. Es ist also auch möglich, mit Hilfe wiederholten Annealings bei Temperaturen größer als 400°C eine gewisse Stabilität bezüglich der Leitungseigenschaften zu erreichen.

Bei **Titan** als Kontaktmaterial ergab sich für den Widerstand ein völlig anderer Verlauf über die Annealingtemperatur als bei den bisher besprochenen Fällen. Einen großen Unterschied zu den obigen Untersuchungen stellt der sehr hohe Anfangswiderstand bis in den G Ω -Bereich dar. Dieser hohe Widerstand bleibt außerdem für die ersten Heizstufen nahezu unverändert. Erst bei $T = 500^\circ\text{C}$ tritt eine signifikante Reduktion des Widerstandes auf und erst bei $T = 600^\circ\text{C}$ erreicht er Werte um 1M Ω . Kleinere Widerstände werden allgemein nur selten erreicht. Titan oxidiert im Gegensatz zu den vorhergehenden Metallen sehr schnell und bildet eine äußerst beständige Passivierungsschicht aus. Das bedeutet, dass eine isolierende Titanoxidschicht bereits vor der Anlagerung der KNR entsteht. Dadurch ist kein direkter Kontakt zwischen den KNR und den Elektroden möglich, was in hohen Widerständen resultiert. Da sich die Proben während des Heizvorganges in Formiergasatmosphäre befinden, in der auch Wasserstoff vorhanden ist, ist es denkbar, dass das Oxid in dieser Umgebung bei hinreichend hoher

Temperatur wieder reduziert wird. Außerdem verliert Titan ab 400°C seine Festigkeitseigenschaften und versprödet im Kontakt mit Wasserstoff. Auch auf diese Weise kann die Oxidschicht aufgebrochen werden und der Kontakt der KNR mit dem reinen Metall verbessert werden. Für einen solchen Mechanismus sprechen auch die Temperaturbereiche in denen eine Verbesserung der Kontakte auftritt. In Kap. 2.4 wurde auch die Bildung von Titancarbid-Verbindungen und die daraus folgenden guten Kontakteigenschaften erwähnt. Dafür sind jedoch wesentlich höhere Temperaturen notwendig und kommt hier nicht in Betracht. Auch für Titan war in unseren Experimenten eine signifikante Reduktion des Widerstandes möglich. Allerdings sind dazu tendenziell höhere Temperaturen notwendig als für Gold oder Palladium und auch die erreichten Endwiderstände sind höher.

Für aus **Aluminium** gefertigte Elektroden traten typischerweise Widerstände in der Größenordnung $G\Omega$ auf (siehe Abb. 5.7, unten). Für keine der untersuchten Proben konnte eine Reduktion des sehr hohen Widerstandes festgestellt werden. Auch hier ist der Grund in der rapiden Oxidation von Aluminium zu suchen. Die Dicke von solcher Aluminiumoxidschichten kann mehrere zehn Nanometer betragen und durch einen solchen Isolator wird der Stromtransport weitgehend verhindert. Die Oxidschicht scheint zumindest im betrachteten Temperaturbereich nicht entfernt werden zu können. Da die Schmelztemperatur von Aluminium bei rund 600°C liegt, wurde auch kein Annealing bei höheren Temperaturen durchgeführt. Aluminium ist für die dargestellten Randbedingungen der Präparation ein denkbar schlechter Kandidat als Kontaktmaterial.

Die beschriebenen Proben wurden jeweils zehn Minuten lang ausgeheizt. Andere Proben wurden auch für zwanzig Minuten im Ofen behandelt, die unterschiedlichen Ausheizzeiten führten zu jedoch zu keinen nennenswerten Unterschieden.

Zusammenfassend bestätigt sich das Bild, das mehrere theoretische Vorhersagen liefern und das bereits in Kapitel 2.4 diskutiert wurde.

Als Kontaktmaterialien bieten vor allem die Metalle Gold und Palladium die besten Voraussetzungen, wobei dies nicht nur in Bezug auf Schottky-Kontakte gilt (Kap. 2.4.2). Auch die Kontaktwiderstände sind bei diesen Materialien am niedrigsten und eine Verschlechterung durch Oxidation ist nicht gegeben. Die Verminderung der Widerstände um mehrere Größenordnungen ist durch einen Annealingschritt problemlos möglich, wobei bereits Temperaturen von 300 bis 400°C ausreichend sind, um den Widerstand signifikant zu reduzieren.

Titan und Aluminium dagegen sind für Elektroden aus den bereits genannten Gründen (hohe Endwiderstände, rasche Oxidation) weniger geeignet.

Das für alle Proben verwendete „schwarze“ $LiNbO_3$ zeigte keinen negativen Einfluss für das Annealing. Selbst bei den hohen Temperaturen traten keine Zerstörungen an den Elektroden auf, die auf eventuelle pyroelektrische Effekte zurückzuführen wären.

$LiNbO_3$ ist als Substratmaterial für die hier und in den letzten Abschnitten beschriebenen Präparationsmethoden ein sehr gut geeignetes Material.

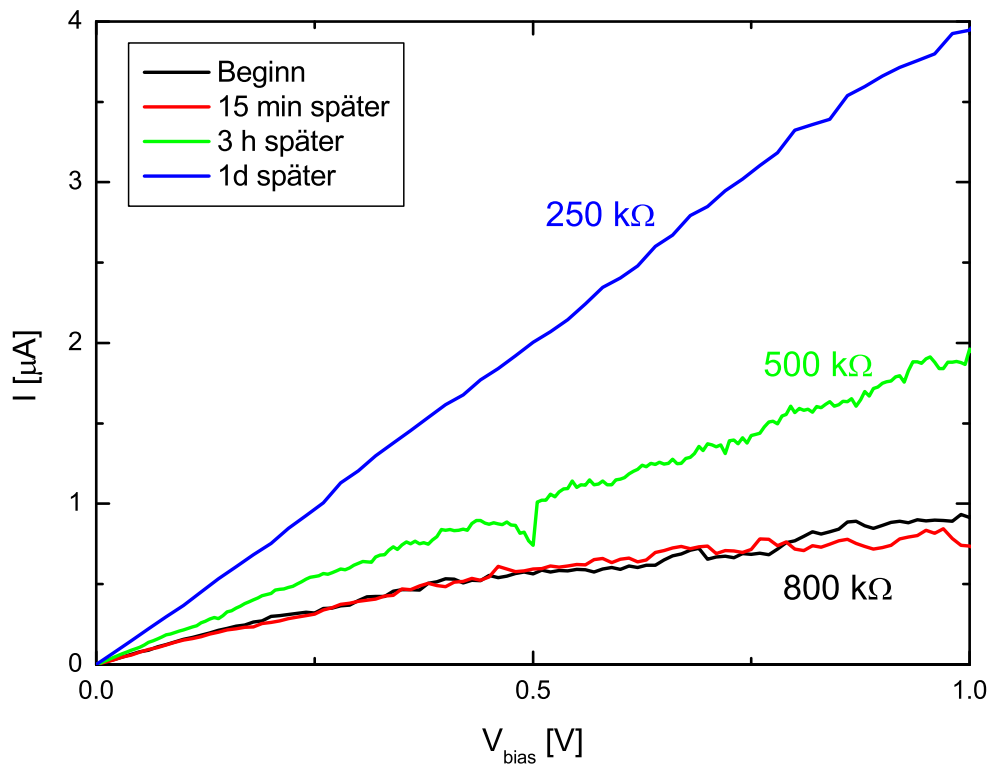


Abbildung 5.8: Durch kontinuierlichen Stromfluss bei einer Vorspannung von 100mV konnte der Kontaktwiderstand der Probe von $800\text{k}\Omega$ auf $250\text{k}\Omega$ verringert werden.

Für eine Reduktion des Kontaktwiderstandes ist aber nicht zwingend ein ganzer Annealingofen notwendig.

Auch durch lokales Erhitzen der Kontaktpunkte kann der Widerstand vermindert werden. Dies erreicht man durch einen hohen Stromfluss durch den KNR-Kontakt. Die dissipierende Joulsche Wärme erzeugt lokal hohe Temperaturen, so dass an den Übergängen zwischen Metall und Nanoröhre ein Annealingeffekt auftritt.

Auch dieser Effekt wurde im Rahmen von Transportexperimenten beobachtet. Eine Probe mit Goldelektroden wurde zunächst ohne jede weitere Behandlung vermessen. Die zugehörige I-V-Kennlinie einen Widerstand von $354\text{k}\Omega$. Danach wurde die an die Röhre anliegende Vorspannung schrittweise bis zu einem schlagartigen Anstieg des Stroms erhöht, wobei die automatische Strombegrenzung des Messgeräts den fließenden Strom auf rund $100\mu\text{A}$ begrenzte. Danach betrug der Kontaktwiderstand nur mehr $40\text{k}\Omega$.

Bei einer anderen Probe wurde die Reduktion durch einen kontinuierlichen, niedrigeren Strom bei einer Vorspannung von 100mV über mehrere Stunden erreicht. Mit der Zeit zeigte sich hier eine Verminderung des Kontaktwiderstandes von zunächst rund $800\text{k}\Omega$ auf $250\text{k}\Omega$ nach mehr als 12 Stunden Behandlung (Abb. 5.8). Allerdings bergen diese Vorgehensweisen die Gefahr in sich, dass die KNR bei zu hohen Strömen plötzlich zerstört wird. Der „kritische“ Strom, bei dem dies passiert, hängt von der Länge der KNR, ihrer Defektdichte und der Qualität des KNR-Metall-Kontaktes ab und ist nicht vorhersehbar. Auch bei längeren Mes-

sungen eines konstanten Source-Drain-Stromes wurde sehr häufig ein plötzlicher Abbruch des Stromflusses beobachtet, was mit einer Zerstörung der Röhre gleichzusetzen ist.

Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz zur Verbesserung der Kontakte nicht weiter verfolgt.

Kapitel 6

Transportmessungen

Seit ihrer Entdeckung wird der Stromtransport durch KNR intensiv untersucht. So wurden sowohl eindimensionale Leitereigenschaften, als auch Quantenpunktverhalten gezeigt und sind zur genüge bekannt. Daher wird der Transport hier nicht im Detail thematisiert, das das Augenmerk stärker auf dem akustoelektrischen Effekt liegt. Da aber auch für diese Messungen meist $LiNbO_3$ als Substrat eingesetzt wurde, werden einige Messergebnisse präsentiert. Dabei wird der Fokus auch besonders auf einige auf den ersten Blick ungewöhnliche Transportphänomene in KNR gelegt.

6.1 Feldeffekttransistor

Kohlenstoffnanoröhren treten abhängig vom Aufrollvektor in metallischer und halbleitender Form auf.

Gerade bei metallischen KNR suggeriert das Aussehen der Dispersionsrelation nahe der Fermienergie einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und angelegter Spannung (siehe Kap. 2.2). Daraus folgt, dass die I-V-Kennlinie zumindest für kleine Spannungen einen linearen Verlauf nimmt.

Bei halbleitenden KNR hängt der Verlauf der I-V-Kennlinie von der angelegten Gatespannung V_g ab. Durch Anlegen einer Gatespannung kann das chemische Potential in der Röhre derart manipuliert werden, dass die Fermienergie je nach Größe der Spannung im Valenz- oder Leitungsband oder auch zwischen beiden liegt. Im letzten Fall ist der Stromfluss durch die Röhre unterdrückt, da dort keine Zustände für die Ladungsträger zur Verfügung stehen. Die Kennlinie wird stark nichtlinear und weist um $V_{sd} = 0$ einen Bereich auf, in dem kein Strom fließt. Ansonsten verläuft die Kennlinie ebenfalls linear [2, 42].

Ob es sich um metallische oder halbleitende KNR handelt, kann somit durch Transportmessungen bestimmt werden. Die Änderung Strom I_{sd} zwischen den Source- und Drainkontakten bei einer Änderung der Gatespannung zeigt dies eindeutig an [73].

Beispiele sind in Abb. 6.1 zu sehen.

Links ist der Leitwert einer metallischen KNR über der Gatespannung aufgetragen, wobei die Biasspannung V_b konstant gehalten wurde. Es handelt sich um eine tube-on-metal-Probe mit Goldelektroden auf „weißem“ $LiNbO_3$ (Probe M016).

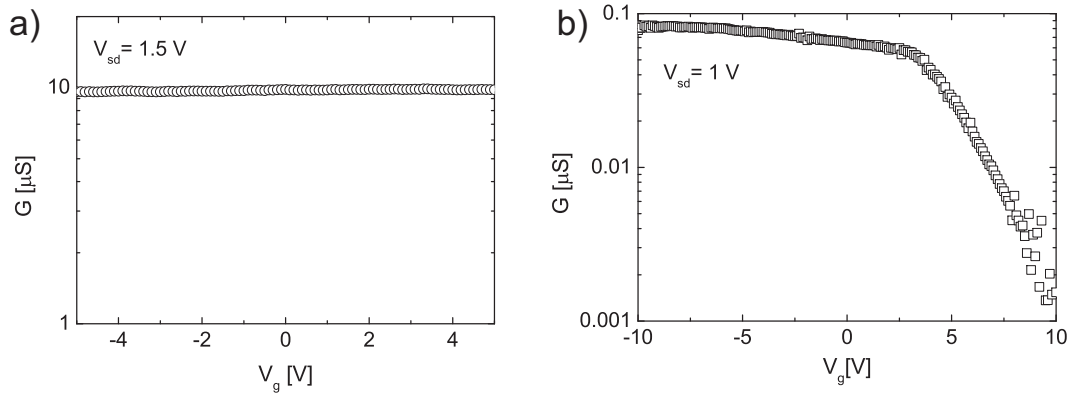


Abbildung 6.1: Leitwert einer metallischen (a) und einer halbleitenden (b) Nanotube in Abhängigkeit von der Gatespannung bei Raumtemperatur.

Der Strom ist unabhängig von der Gatespannung, was den metallischen Leitungscharakter zeigt.

Bei der halbleitenden KNR im rechten Bild wurden auf „schwarzem“ $LiNbO_3$ die Palladiumelektroden auf der Röhre platziert (Probe K007). Mit der Gatespannung kann bei ebenfalls konstanter Vorspannung der Stromfluss ausgeschaltet werden. Dies ist konsistent mit der Existenz der Bandlücke und da der Strom bei positiven Spannungen unterdrückt wird, wird diese KNR als p-Leiter angesehen. KNR sind prädestiniert als Feldeffekttransistoren (FET), da sie über besonders gute Schaltungseigenschaften verfügen, die die von herkömmlichen Halbleiterbauteilen bei weitem übertreffen [42, 120, 43].

Solcherlei Messungen sind aber auch nützlich, um KNR umfassender zu charakterisieren. Beispielsweise lassen sich die Mobilitäten von Ladungsträgern in KNR ermitteln. [121] gibt für die Mobilität μ einen einfachen Ausdruck an:

$$\mu = \frac{L}{c_g} \frac{G}{V_g - V_{th}} \quad (6.1)$$

L ist hier die Länge der Nanoröhre, c_g die Kapazität pro Länge, G der Leitwert der Röhre und V_g und V_{th} die Gate- und die Schwellspannung.

Aus Gl. 3.8 erhält man als Abschätzung $c_g \approx 200 \text{ aF}/\mu\text{m}$, die Länge der Röhre betrug $11 \mu\text{m}$. Leitwert und Schwellspannung entnimmt man aus Abb. 6.1. Dies führt zu einer Mobilität von etwa $\mu = 4250 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$.

Das Ergebnis dieser (freilich sehr groben) Abschätzung liegt weit unterhalb der für KNR idealerweise angenommenen Mobilitäten von einigen $10000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Diese gelten freilich nur für besonders reine und ungestörte Röhren.

Die niedrige Mobilität und die immer wieder festgestellten Leitwerte weit unterhalb des Leitwertquantums deuten darauf hin, dass die verwendeten Nanoröhren eine hohe Anzahl an Defekten aufweisen [122, 123]

6.2 Stromsättigung bei metallischen KNR

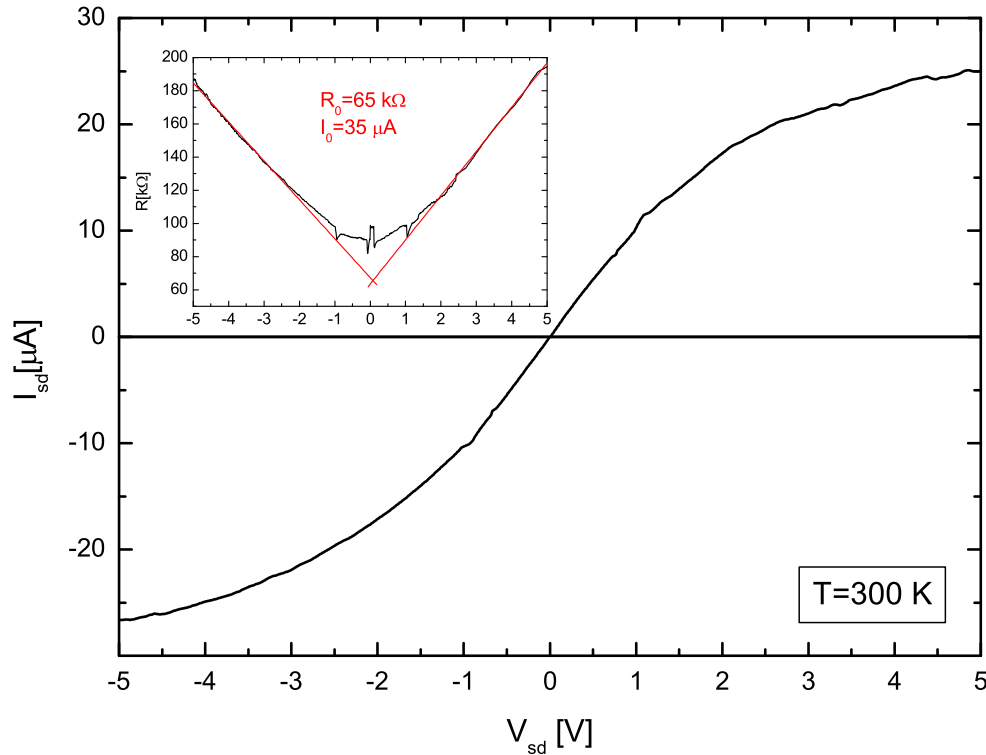


Abbildung 6.2: Die I-V-Kennlinie dieser KNR zeigt stark nichtlineares Verhalten. Sättigungsstrom und intrinsischer Widerstand der Röhre lassen sich aus der Auftragung des Widerstands gegen die Biasspannung ermitteln (Inset). Der Fit (rot eingezeichnet) liefert $R_0 \approx 65\text{ k}\Omega$ und $I_0 \approx 35\text{ }\mu A$.

Neben den in Kap. 6.1 beschriebenen Eigenschaften des Stromtransports treten allerdings auch Phänomene auf, für die zusätzliche Mechanismen berücksichtigt werden müssen.

In Abb. 6.2 ist die I-V-Kennlinie einer metallischen KNR bei Raumtemperatur zu sehen (Probe K004). Für kleine Vorspannungen verläuft die Kennlinie wie erwartet linear. Ab etwa $V_{sd} = 400\text{ mV}$ tritt eine Abnahme des Leitwerts ein und der Strom beginnt sich einem Sättigungswert anzunähern. Der Inset zeigt den Widerstand der KNR in Abhängigkeit von der Vorspannung. Der Widerstand bleibt zunächst in etwa konstant und steigt dann linear mit der Spannung an. Damit ist klar, dass es einen inelastischen Streumechanismus geben muss, der in Abhängigkeit einer angelegten Spannung die Elektronen relaxiert.

Ursachen für solche Streuprozesse gibt es mehrere. Streuung an Gitterfehlern (Verunreinigungen, Fehlstellen) wären eine Möglichkeit, des weiteren können Elektron-Elektron-Streuung oder Elektron-Phonon-Streuung auftreten.

Die Streuung von Elektronen an Gitterfehlern führt zu einem konstanten intrinsischen Widerstand der Nanoröhren, der nicht vom E-Feld, in dem die Elektronen beschleunigt werden, abhängig ist. Dieser Widerstandsbeitrag bleibt für alle Randbedingungen gleich.

Elektron-Elektron Wechselwirkungen sind in Metallen üblicherweise sehr schwach.

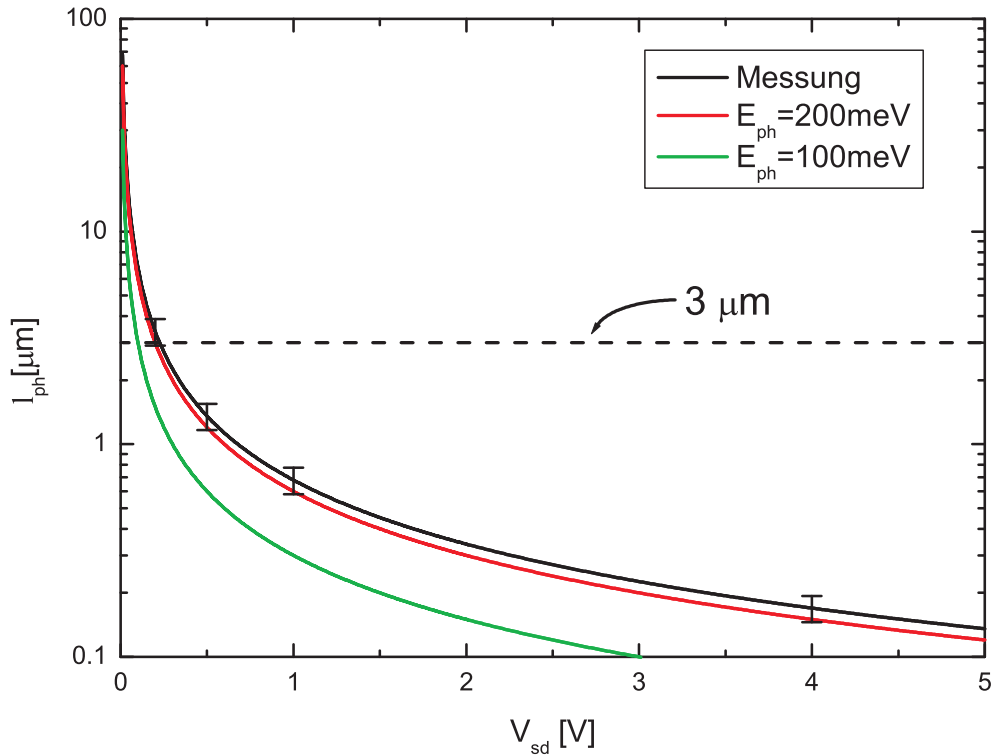


Abbildung 6.3: Aufgetragen ist hier die nach Formel 6.4 berechnete mittlere freie Weglänge für Elektron-Phonon Streuung in Abhängigkeit von der Vorspannung (schwarz). Hierbei geht die aus dem Sättigungsstrom ermittelte Anregungsenergie der optischen Phononen ein. Rot und grün stellen beispielhaft analoge Kurven für $E_{ph} = 100$ bzw 200 meV dar. Die Länge der KNR ist durch die waagrechte Linie markiert.

Der Energieübertrag ist dazu noch sehr klein, so dass man von quasi-elastischen Stößen spricht. Im vorliegenden Fall ist dieser Beitrag ebenfalls zu vernachlässigen.

Es bleibt Elektron-Phonon Wechselwirkung, um die Stromsättigung zu erklären. In [124] (siehe auch dort für eine detailliertere Diskussion) wird dies folgendermaßen beschrieben. Optische Phononen in KNR haben eine Anregungsenergie von etwa $100 - 200\text{ meV}$. Sobald die im Feld beschleunigten Elektronen diese Energie erreichen, wird von ihnen ein optisches Phonon emittiert und die Elektronen inelastisch zurückgestreut. Mit zunehmender Biasspannung erreichen die Elektronen immer schneller die Schwellenergie für die Anregung und der Strom erreicht einen Sättigungswert. Auch [125] beschreibt diese Sättigung als typisch für lange Nanoröhren und hohe Biasspannungen.

Der Verlauf des Widerstandes im Inset von Abb. 6.2 kann mit Hilfe der Formel:

$$R = R_0 + \frac{V}{I_0} \quad (6.2)$$

angefittet werden, wobei R_0 der Widerstand der Röhre für kleine Vorspannungen ist und I_0 der Sättigungsstrom. Der Gesamtwiderstand besteht damit aus zwei Komponenten, zum einen aus dem intrinsischen Anteil R_0 und zum anderen aus dem „Phononenanteil“ abhängig von der Spannung. Der entsprechende Fit ist in

der Abbildung rot eingezeichnet. Im vorgestellten Fall beträgt R_0 rund $65k\Omega$, der Sättigungsstrom etwa $35\mu A$.

Aus dem Sättigungsstrom lässt sich die Anregungsenergie für die optischen Phononen E_{ph} berechnen:

$$E_{ph} = \frac{h}{4e} I_0 \quad (6.3)$$

Die mittlere freie Weglänge für diesen Phononstreuprozess berechnet sich folgendermaßen:

$$l_{ph} = \frac{E_{ph}}{eV} L \quad (6.4)$$

mit der Länge der Nanoröhre L .

Im vorliegenden Fall erhält man so eine Phononenenergie von rund $220meV$, was in etwa den Erwartungen entspricht. Die mittlere freie Weglänge ist zur Verdeutlichung in Abb. 6.3 abhängig von der Vorspannung und für $L = 3\mu m$ dargestellt. Außerdem sind zum Vergleich die entsprechenden Kurven für 100 und $200meV$ eingezeichnet. Anhand der Fehlerbalken ist deutlich zu erkennen, dass die Messung gut zu dem vorgegebenen Rahmen der Energien für optische Phononen passt.

Für mittlere freie Weglängen l_{ph} größer als die Länge der Nanoröhre ($3\mu m$) spielt die Elektron-Phonon Streuung keine Rolle für den Stromtransport. Erst wenn l_{ph} diesen Wert (im Bild durch die waagrechte Linie markiert) unterschreitet liefert dieser Streumechanismus einen Beitrag zum Gesamtwiderstand. Dies ist hier bei rund $220mV$ der Fall. Betrachtet man die I-V-Kennlinie im Bereich der abgeschätzten Anregungsenergien von optischen Phononen genauer, so ist die Abweichung vom linearen Verlauf an diesem Punkt zu erkennen.

Diese Überlegungen gelten ausschließlich für metallische Kohlenstoffnanoröhren.

6.3 Metall-HL-Übergang

Die Abbildung 6.4 zeigt eine weitere nichtlineare und zudem stark asymmetrische Kennlinie einer KNR (Probe K008). Deutlich ist ein gleichrichtendes Verhalten zu erkennen; bei positiven Vorspannungen steigt der Strom stark an, während er bei negativen Spannungen gesperrt wird.

Bei verschiedenen Gatespannungen ändert sich das Leitungsverhalten zusätzlich. Bei negativem V_g steigt der Leitwert der Röhre in Durchlassrichtung an und bei negativen Vorspannungen wird der gleichrichtende Effekt aufgehoben. Positive Gatespannungen hingegen unterdrücken den Stromfluss über den gesamten Biasbereich.

Halbleitende Kohlenstoffnanoröhren bilden beim Kontakt mit Metallen Schottky-Barrieren aus (siehe Kap. 2.4), die gleichrichtende Eigenschaften besitzen. Die I-V-Kennlinien verlaufen trotzdem meist symmetrisch, da beide Elektroden üblicherweise aus dem gleichen Material bestehen und sich die Barrieren an beiden Enden der Röhre nur wenig unterscheiden.

Hier ist die Kennlinie aber stark asymmetrisch und so liegt der Schluss nahe, dass die beiden KNR-Metall-Kontakte unterschiedlicher Natur sind.

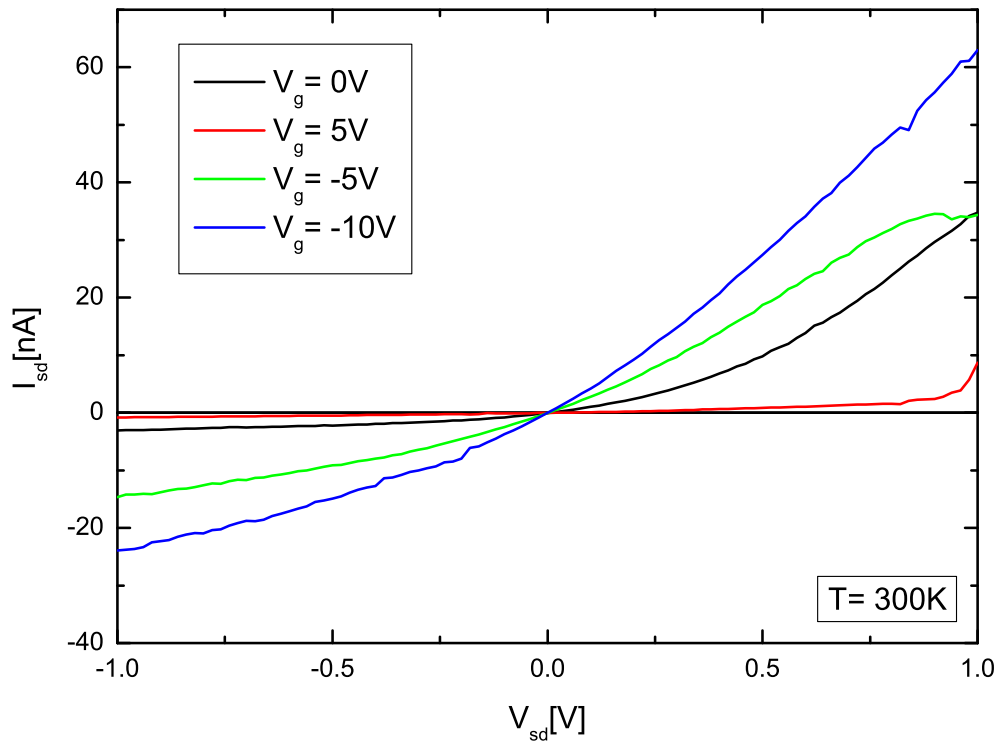


Abbildung 6.4: Eine stark nicht-lineare I-V-Kennlinie, bei der sich für unterschiedliche Gatespannungen zusätzlich das Leitungsverhalten ändert. Grund ist ein Metall-Halbleiter-Übergang in der KNR.

In Kohlenstoffnanoröhren können strukturelle Fehler auftreten, etwa sogenannte Pentagon-Heptagon-Paare [122]. Dabei handelt es sich um einen Gitterfehler, bei dem die hexagonale Struktur der Röhre durch ein Fünf- und ein Siebeneck unterbrochen wird, was zu einer Änderung der Chiralität der Röhre führt. Das bedeutet, dass sich der Aufrollvektor C_h ändert und somit das Leitungsverhalten der KNR. Durch einen oder mehrere solcher Defekte kann es von metallisch auf halbleitend übergehen. Man erhält also einen Metall-Halbleiter-Kontakt innerhalb einer KNR [126, 127, 128]. Solcherlei Übergänge wurden im Transportverhalten bereits beobachtet und durch geeignete optische Methoden [129] auch sichtbar gemacht.

Schematisch ist ein solches KNR-Bauteil in Abb. 6.5 unten dargestellt. Links und rechts sind die Metallelektroden skizziert, die als Zuleitungen für die KNR dienen. Deren linker (blauer) Abschnitt stellt die metallische Hälfte (m-KNR) dar, der rechte (grüne) Abschnitt die halbleitende Komponente der Röhre (hl-KNR).

Darüber ist das zugehörige Bänderschema skizziert. Zwischen Elektroden und m-KNR sind die jeweiligen Fermi-niveaus angeglichen. Ladungsträger können ohne Probleme zwischen den beiden Komponenten wechseln. Im Gegensatz dazu kommt es bei den Übergängen von m-KNR zu hl-KNR, sowie zwischen hl-KNR und Metallelektrode zu Bandverbiegungen in der hl-KNR, die entscheidenden Einfluss auf die Leitungseigenschaften des jeweiligen Übergangs haben. Je nach

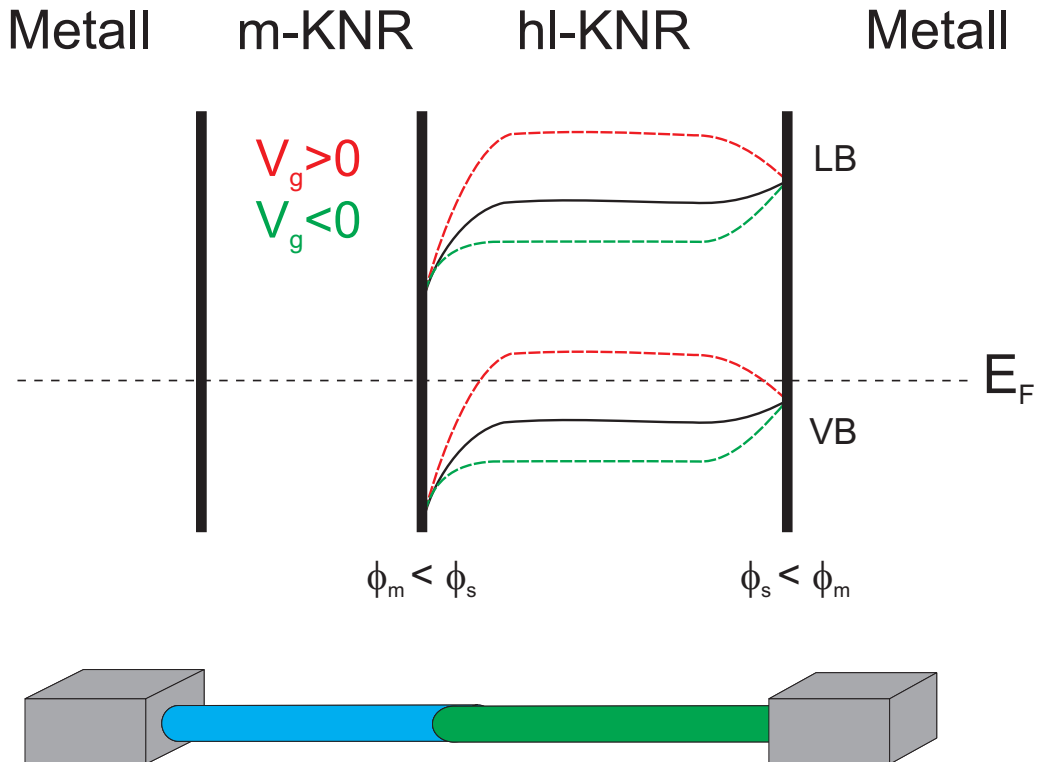


Abbildung 6.5: So stellt sich schematisch die Bandstruktur für einen Metall-Halbleiter-Übergang innerhalb der untersuchten Nanoröhre für verschiedene Gatespannungen, $V_g = 0$ (schwarz), $V_g > 0$ (rot) und $V_g < 0$ (grün), dar. Unten ist der KNR-Kontakt skizziert.

Größe der Austrittsarbeit der Komponenten kann am Halbleiter-Metall-Übergang gleichrichtendes oder „ohmsches“ Verhalten auftreten (wieder Kap. 2.4).

Bei halbleitenden KNR handelt es sich um Halbleiter vom p-Typ. Das bedeutet, dass für den Fall $\phi_m < \phi_s$ gleichrichtendes Verhalten auftritt, während der Kontakt für $\phi_m > \phi_s$ ohmsche Leitung zeigt.

Die Austrittsarbeit bei Kohlenstoffnanoröhren ist nach den Berechnungen in [130] für halbleitende und metallische Röhren unterschiedlich groß und zudem abhängig vom Durchmesser.

Für metallische Röhren steigt die Austrittsarbeit mit größerem Durchmesser und liegt zwischen 4.6 und 4.8 eV. Bei halbleitenden Röhren wird die Austrittsarbeit mit dem Durchmesser kleiner und bewegt sich zwischen 4.9 bis zu 5.5 eV. Dabei wurden Röhren mit Durchmessern zwischen 0.7 und 1.6 nm berücksichtigt.

Diese Kalkulationen decken sich mit Messungen, die an KNR-Matten, Bündeln und einzelnen KNR durchgeführt wurden und Werte von 4.8 bis 5.05 eV [131, 132] ergaben.

Beim Elektrodenmaterial handelt es sich auf der vorliegenden Probe um Palladium, das eine Austrittsarbeit von ≈ 5.12 eV besitzt.

Im Gleichgewicht ohne Vor- oder Gatespannungen stellt sich die Situation daher wie folgt dar. Da die Austrittsarbeit halbleitender KNR immer größer ist als

die von metallischen Röhren, besitzt der Übergang innerhalb der Röhre sicher die gleichrichtenden Eigenschaften einer Schottky-Diode. Das Verhalten an der Elektrode hängt vom Durchmesser der Röhre ab, der ϕ_s bestimmt. Der Durchmesser der vorliegenden KNR ist leider nicht bekannt. Allerdings besitzen die meisten Röhren einen Durchmesser zwischen einem und zwei Nanometern; für diese beträgt die Austrittsarbeit immer weniger als 5.1eV . Es ist also davon auszugehen, dass hier $\phi_m > \phi_s$ gilt. Das bedeutet einen „ohmschen“ Kontakt.

Der Transport wird also vom Metall-Halbleiterübergang in der Nanoröhre dominiert, der als Gleichrichter wirkt. Abb. 6.5 zeigt die Bandstruktur schematisch.

Legt man nun eine negative Gatespannung an, werden die Bänder innerhalb der KNR nach unten verschoben (in der Abb. grün). Dadurch wird die Schottky-Barriere kleiner und kann nach und nach durch Löcher leichter überwunden werden. Die Stromsperre im negativen Biasbereich wird aufgehoben. Gleichzeitig wird am Übergang zwischen hl-KNR und Elektrode der Ladungstransport weiter begünstigt, so dass dort ein höherer Strom fließen kann.

Dem gegenüber stellt sich der Fall von positiven Gatespannungen folgendermaßen dar: Die Bänder verschieben sich nach oben (in der Abb. rot) und am intrinsischen Übergang der KNR wird die Barriere weiter vergrößert, der Stromfluss somit völlig unterdrückt. An der Elektrode wird bei ausreichender Gatespannung aus dem ohmschen ebenfalls ein gleichrichtender Übergang. Das Band „klappt“ sozusagen „um“ und eine Barriere entsteht, die jedoch kleiner ist, als die intrinsische Barriere. Dies wird auch in Abb. 6.4 sichtbar. Die Kennlinie für $V_g = +5\text{V}$ ist immer noch unsymmetrisch und während für negative Vorspannungen kein Strom fließt, wird der Kontakt an der Metallelektrode ab etwa 300mV bereits wieder durchlässig.

6.4 Transport bei tiefen Temperaturen

Der Stromtransport wurde auch bei Temperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur untersucht. Die in Kap. 7.4 besprochenen Probleme mit der Pyroelektrizität des LiNbO_3 führte dazu, dass nur wenige Messungen bis zu 4.2K zur Verfügung stehen. Daher sollen hier nur einige Resultate zusammengestellt werden, die die Tieftemperatureigenschaften von KNR andeuten.

Die Tieftemperatureigenschaften von niederdimensionalen Systemen unterscheiden sich von dem von „bulk“-Materialien. Der Einschluss in einer oder mehr Dimensionen führt zu Quantenzuständen, die mit sinkender Temperatur an Bedeutung gewinnen. Einer der dabei auftretenden Effekte ist beispielsweise die in Kap. 3.3 erläuterte Coulomb-Blockade.

Der Graph in Abb. 6.6a zeigt, wie sich die I-V-Kennlinien von Kohlenstoffnanoröhren verändern, wenn sie zunehmend kälteren Temperaturen ausgesetzt sind. Bei Raumtemperatur ist der Verlauf noch weitgehend linear, bei 4.2K ist deutlich eine Region um $V_{sd} = 0\text{V}$ zu erkennen, in der kein Strom fließt. Im Gegensatz zur eigentlichen Coulomb-Blockade ist die hier gezeigte Blockaderegion mit etwa $50 - 100\text{mV}$ um mindesten einen Faktor zwei zu groß [78].

Die Änderung des Leitwerts über die Temperatur ist in Abb. 6.6d dargestellt.

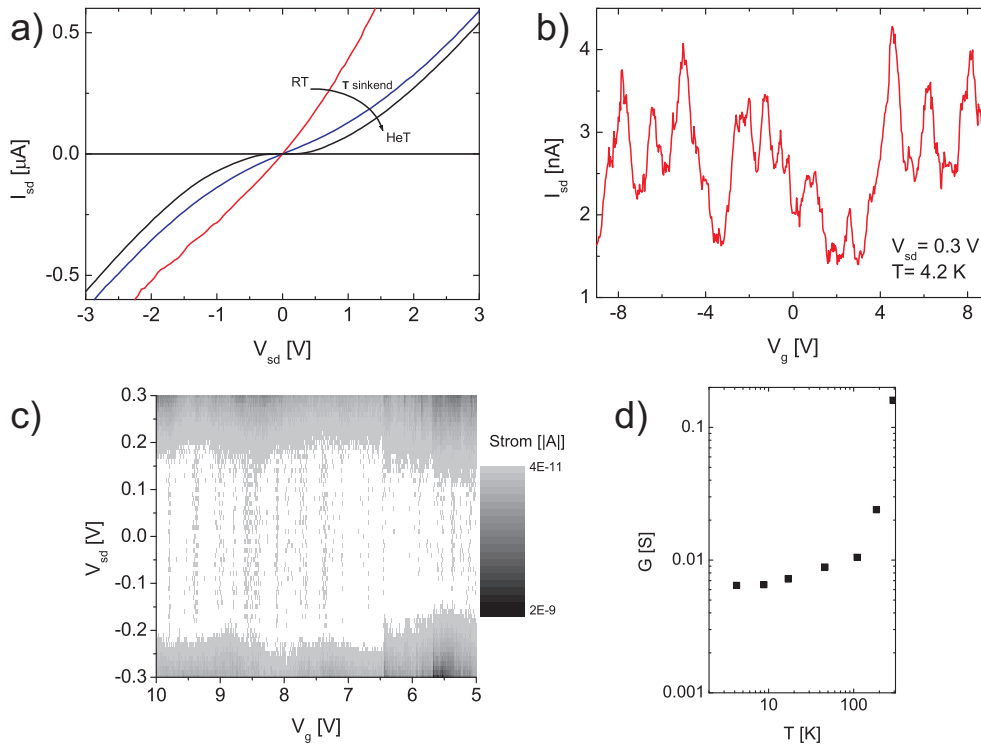


Abbildung 6.6: Beispiele typischer Tieftemperaturmessungen. a) I-V-Kennlinien über die Temperatur, b) „Coulomb-Oszillationen“ bei 4.2K. c) Grauskalenplot, d) Leitwert über Temperatur.

Mit sinkender Temperatur sinkt auch der Leitwert, der Strom ist noch durch thermisch aktivierte Ladungen bestimmt. Ab etwa 50K strebt G immer mehr einem konstanten Wert zu. Hier wird der Stromtransport durch von der Temperatur unabhängige Tunnelprozesse dominiert [133, 60].

Die Variation der Gatespannung führt in Quantenpunkten zu einer periodischen Oszillation der Leitfähigkeit. Diese Coulomb-Oszillationen treten bei qualitativ hochwertigen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren in Gruppen zu vier Peaks im Leitwert auf. Typischerweise ergaben sich in unseren Bauteilen Ströme, wie sie in Abb. 6.6b zu sehen sind. Von idealen Coulomb-Oszillationen unterscheiden sie sich darin, dass der Strom zwischen den Peaks nicht auf Null absinkt und keine erkennbare Periodizität in Form von Vierergruppen vorliegt. Auch die Halbwertsbreite ist deutlich größer als die üblichen wenigen mV . Nach [69] kann ein Coulomb-Peak durch die Funktion $G \approx \cosh^{-2}(e\Delta V_g/k_b T)$ angepasst werden, was die thermische Verbreiterung der Peaks beinhaltet. Dies war jedoch mit den gemessenen „Peaks“ ebenfalls nicht möglich. Temperaturen weit über Raumtemperatur wären nötig gewesen.

Bei der Auftragung des Stromes über Bias- und Gatespannung als Grauskalenplot ergibt sich typischerweise ein Bild wie in Abb. 6.6c. Die bei einer Coulomb-Blockade erwarteten Bereiche mit verschwindendem Leitwert fehlen hier vollständig. Vielmehr tritt ein breiter Streifen zwischen $V_{sd} = \pm 150 mV$ auf, in dem kein Strom fließt. Dessen Breite variiert zwar um etwa $50 mV$, aber eine klare Struktur, wie sie bei einer echten Coulomb-Blockade auftritt, ist nicht zu erkennen.

Die vorliegenden Messungen weisen daraufhin, dass die Röhre durch Defekte in kleinste Quantenpunkte zerlegt wurde, die jeweils ihre eigenen Quantenzustände besitzen. Diese können durch eine allgemeine Gatespannung nicht so zueinander ausgerichtet werden können, dass regelmäßige Coulomb-Peaks entstehen (siehe Abb. 6.7). Auch bei einer Erhöhung der Vorspannung tritt nicht sofort dann Stromfluss ein, wenn das Fermi-niveau in der Zuleitung das erste Quantenpunkt-level erreicht, da der Weitertransport durch die nichtangepassten Niveaus der anderen Quantenpunkte weiterhin blockiert wird. Erst wenn die großen Kontaktbarrieren durch die Vorspannung überwunden werden, findet ein messbarer Stromtransport statt.

Hinzu kommt noch, dass einzelne Quantenpunkte sehr kleine Ausdehnung haben können. Allein diese Tatsache führt zu sehr hohen Ladeenergien und unregelmäßigen Coulomb-Oszillationen und -Diamanten [134, 135]. Bereits in früheren Arbeiten wurden multiple Quantenpunkte in KNR beobachtet [136, 137, 138]. Sie werden auf intrinsische Defekte in denen Nanoröhren zurückgeführt, die als Barrieren dienen und Quantenpunkte formen. Die $I - V_g$ -Messungen wiesen ebenfalls sehr unregelmäßige Oszillationen auf. Die Coulomb-Diamanten waren ebenso nicht vollständig geschlossen und zeigten Lücken von 20 bis zu 100 meV auf.

Dass Defekte in KNR auftreten, ist kein seltenes Phänomen. Bereits bei der Produktion kann es zu Fehlern kommen. Die Röhren werden zur Reinigung mit Säure behandelt, was die Beschädigungen noch vergrößern kann, da die Säuren die Röhren direkt an Gitterfehlern angreifen. Um die in Bündel zusammenhängenden KNR voneinander zu lösen werden sie häufig mit Ultraschall behandelt, was ebenfalls Defektbildung begünstigt. Und schließlich ist auch die Prozessierung von Elektroden auf den Röhren (etwa Topgates) Quelle von Fehlern [139].

Speziell bei tube-on-metal-Proben treten noch weitere intrinsische Defekte auf: die Röhren werden an den Elektroden gebogen was ebenfalls Barrieren für den Stromtransport darstellt [35, 140].

Neben der bereits festgestellten schlechten Mobilität der Ladungsträger (Kap. 6.1) ist dies ein weiteres Anzeichen für defektbehaftete KNR.

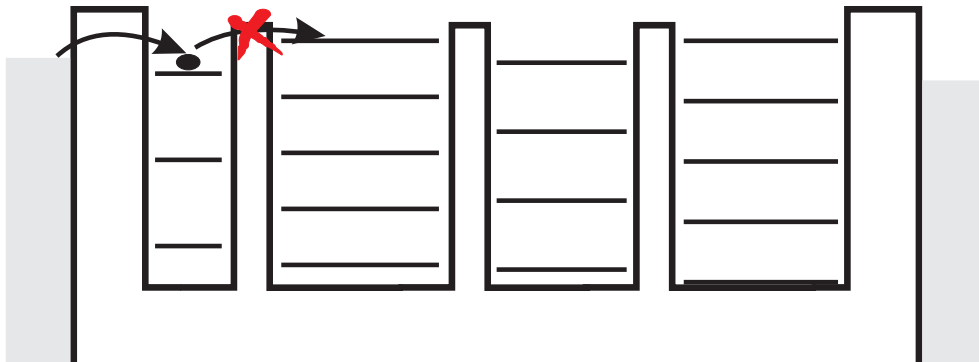


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung von multiplen Quantenpunkten in einer KNR.

6.5 Stufenweiser Anstieg des Stromes in der I-V-Kennlinie

Bei der nun beschriebenen Probe handelt es sich im Gegensatz zu allen anderen um ein Siliziumsubstrat, das mit einer 280nm dicken SiO_2 -Schicht bedeckt ist. Darauf wurden Nanoröhren von *Tubes@Rice* aufgebracht und mit Palladiumelektroden kontaktiert (Probe S004). Si/SiO_2 -Substrate sind die üblichen Trägermaterialien für Kohlenstoffnanoröhren, zumal so das Substrat selbst als Gateelektrode dienen kann. Für Untersuchungen mit akustischen Oberflächenwellen ist Silizium auf Grund der fehlenden Piezoelektrizität nicht geeignet. Allerdings kann das Silizium mit einer dünnen, piezoelektrischen Schicht aus Zinkoxid versehen werden, die wiederum zur Anregung einer SAW verwendet werden kann. Vor dem Hintergrund dieser potentiellen Anwendung wurden auch Siliziumproben hergestellt und untersucht.

Die KNR wurde mit Palladiumelektroden im Abstand von etwa $6.5\mu\text{m}$ kontaktiert und mit drei Topgates mit einem Abstand von rund 500nm versehen. Die I-V-Kennlinie zeigte bei Raumtemperatur linearen Verlauf und die Steigung ergab einen Widerstand von $4.75\text{M}\Omega$ für dieses Bauteil. Die Gates zeigten keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Röhre, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um eine metallische KNR handelt.

Bei Tieftemperaturmessungen ($T = 4.2\text{K}$) treten (wie in Abb. 6.8 zu erkennen) in der Kennlinie Stufen auf. Die Position der Stufen ist reproduzierbar und symmetrisch bezüglich der Vorspannung. Dabei ist allerdings der absolut fließende Strom für die zusammengehörigen Stufen nicht gleich. Um dies zu verdeutlichen wurde der Bereich der Kennlinie mit negativer Vorspannung am Nullpunkt gespiegelt und zusammen mit dem Bereich mit positiver Vorspannung aufgetragen (oberer Graph). Aus dieser Auftragung wird zweierlei deutlich: zum einen haben die Stufen ähnlich großen Abstand zueinander und zum anderen verschmieren sie mit ansteigender Biasspannung.

Abb. 6.9 zeigt links den Leitwert der obigen Messung, rechts ist der differentiellen Leitwert der KNR aufgetragen. Damit lassen sich Änderungen im Stromfluss noch besser deutlich machen. Die roten Linien markieren hier und in Abb. 6.8 die aus Abb. 6.9 (links) gewonnenen Stufenpositionen. Die Minima im differentiellen Leitwert stimmen mit den Positionen gut überein. Die Abstände der Stufen variieren zwischen 30 und 90mV . Diese beiden Bilder zeigen außerdem, dass die Leitung der KNR für unterschiedlich gepolte Vorspannungen nicht gleich groß ist. Als Erklärung für diesen stufenförmigen Stromanstieg liegt nahe, dass mit jeder Stufe ein weiterer möglicher Transportkanal in der Nanoröhre erreicht wird, der damit zum Stromtransport beiträgt. Für die Natur solcher Zustände bieten sich mehrere Möglichkeiten an, die nun kurz diskutiert werden.

Erstens: Es treten Quantisierungen zusätzlich zu den in Kap. 3.2 und 3.3 erläuterten auf. Landau-Zustände wären rein theoretisch mögliche Kandidaten dafür, auch wenn keine Untersuchungen mit Magnetfeldern durchgeführt wurden. Der Einfluss von Magnetfeldern auf die Transporteigenschaften von Kohlenstoff-

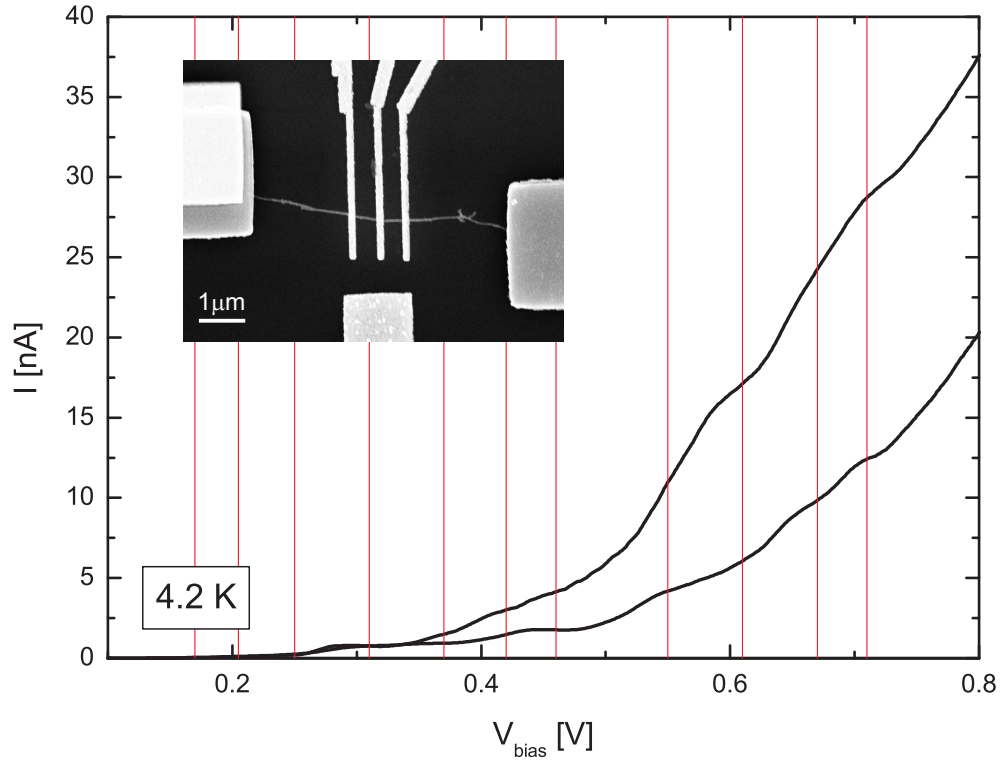


Abbildung 6.8: Stufenförmiger Anstieg des Source-Drain-Stromes. Die Senkrechten Linien markieren die Position der Stufen. Inset: REM-Bild der Probe.

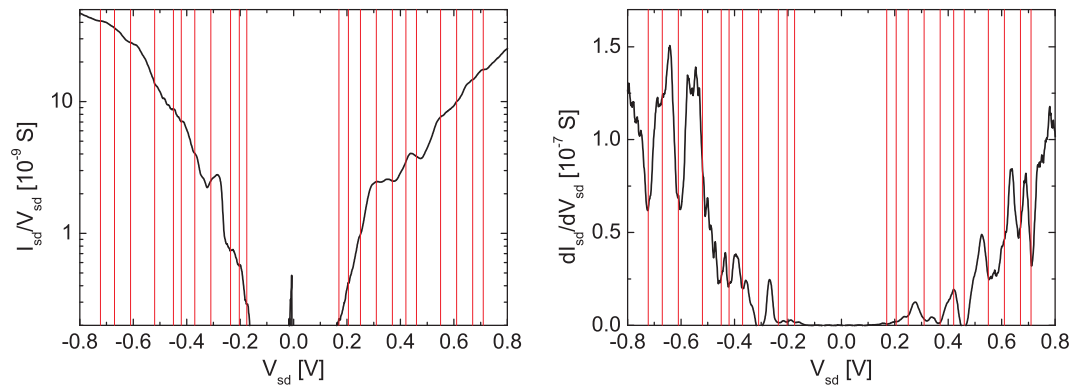


Abbildung 6.9: links: Leitwert, rechts: differentieller Leitwert der Messung von Abb. 6.8.

Tabelle 6.1: Ladeenergien für unterschiedliche KNR-Längen

Abschnitt	Länge [μm]	$U_c[\text{meV}]$
gesamte KNR	6.5	0.71
S/D-Elektrode - Topgate	2.5	1.86
Topgate-Topgate	0.5	9.3
L_{max}	0.090	50

nanoröhren ist ein viel diskutiertes Thema in der Physik. Die Existenz von Landaulevels wird etwa bei [141] und [142] thematisiert und untersucht. Sowohl halbleitende als auch metallische KNR erfahren in magnetischen Feldern eine Änderung ihrer Bandstrukturen, so dass beispielsweise auch in metallischen Röhren Bandlücken auftreten oder sich die Lücken in hl-KNR abhängig von der Feldstärke schließen.

Ein Einfluss des Feldes ist allerdings nur möglich, wenn der durch das Magnetfeld H bedingten Zyklotronradius $l = \sqrt{\hbar/eH}$ viel kleiner als der Radius der KNR ist. Mit dem Umfang der KNR L gilt also $(\frac{L}{2\pi l})^2 \gg 1$. Für eine Nanoröhre mit Radius $r = 1.6\text{nm}$ benötigte man demnach ein Feld von $260T$, um eine Landau-Aufspaltung zu erreichen.

Ein wie auch immer gearteter zufälliger äußerer magnetischer Einfluss kann daher trotzdem nicht für das Auftreten dieser Stufen im Strom verantwortlich sein.

Zweitens: Es hat sich innerhalb der Röhre ein Quantenpunkt gebildet, der den Stromtransport dominiert [143].

Die Bildung von QP durch Defekte innerhalb einer Nanoröhre wurde im Abschnitt 6.4 erläutert. Neben von vornherein auftretenden strukturellen Defekten, besteht bei der vorliegenden Probe natürlich auch die Möglichkeit, dass durch die Präparation von Topgates auf der Nanoröhre Quantenpunkte entstanden sind. Eine Änderung des Stromflusses wäre hier immer dann möglich, wenn durch eine Erhöhung der Biasspannung ein weiterer Zustand im Quantenpunkt erreicht wird [144, 145]. Der Abstand der Zustände ist durch die Gln. (3.6), (3.9) und (3.10) gegeben. Zieht man die Elektroden als Verursacher von QP in Betracht, so sind deren Abstände als Ausdehnung des Quantenpunkts relevant und müssen zur Abschätzung der Ladeenergie gemäß Gl. (3.9) verwendet werden.

In Tabelle 6.1 sind die Werte aufgelistet.

Der Abstand zwischen S- bzw. D-Elektrode zum benachbarten Topgate beträgt etwa $2.5\mu\text{m}$, der Abstand zwischen zwei Topgates $0.5\mu\text{m}$. Die Dielektrizitätszahl für SiO_2 ist $\epsilon_r = 4.3$. Die resultierenden Abstände für die Zustände sind jedoch viel kleiner, als die in der Messung beobachteten. Zum Vergleich ist noch in der Tabelle aufgeführt, wie groß ein Quantenpunkt maximal sein dürfte (L_{max}), damit eine Ladeenergie von 50meV (Mittelwert der Stufenabstände) auftritt. Ein QP mit einer entsprechenden Ausdehnung von 90nm ist aber höchstens durch sonstige Strukturdefekte zu erklären. Auszuschließen ist ein solcher QP nicht (siehe auch letztes Kapitel) und wurde auch schon bewusst durch gezielten Ionenbeschuss herbeigeführt [135]. Die Peaks in der Leitfähigkeit müssten allerdings entsprechend den Energielevels äquidistant bezüglich der Vorspannung und au-

ßerdem symmetrisch für positive und negative Vorspannungen sein. Dies ist hier beides nicht der Fall. Außerdem wurden keinerlei weitere Anzeichen für die Existenz eines Quantenpunktes gemessen (Coulomb-Blockade). Daher ist ein solcher als Ursache für die Stufenmessung eher unwahrscheinlich.

Drittens: Es handelt sich nicht um eine einzelne Nanoröhre sondern um ein ganzes Bündel und die einzelnen Röhren tragen sukzessive zum Stromtransport bei.

Oftmals treten KNR in Form von Bündeln auf. Die elektronische Struktur von einzelnen KNR hängt vom Aufrollvektor und der Krümmung der Röhre ab. In Bündeln spielen dagegen auch Wechselwirkungen zwischen den Röhren eine Rolle. Der Stromtransport durch solche Bündelgebilde unterscheidet sich damit von dem durch eine einzelne Röhre.

In Bündeln, die aus KNR gleicher Chiralität bestehen und in denen die Röhren geordnet vorliegen, mischen die Zustände der einzelnen Röhren durch Wechselwirkungen zwischen diesen. Dabei öffnet sich im Bereich der Fermienergie eine sogenannte *Pseudogap* von der Größe einiger Zehntel Elektronvolt. Dies ist auch der Fall, wenn das Bündel nur aus metallischen Nanoröhren besteht. Gleichzeitig sind die Elektronenzustände über das gesamte Bündel ausgebreitet [32]. In der Realität bestehen Bündel aber aus Röhren unterschiedlicher Durchmesser und Chiralität und liegen auch nicht geordnet vor. Ein solches System verfügt über keinerlei Translationssymmetrie entlang der Röhren. In [32] wird auch ein Modell vorgestellt, das die Verhältnisse in einem solchen ungeordneten Bündel beschreibt. Die Unordnung bewirkt Barrieren für Sprünge der Elektronen zwischen den einzelnen Röhren. Diese führen zu einer starken Lokalisierung der Elektronenzustände innerhalb einer Röhre des Bündels, was zu einem hohen Widerstand für Sprünge zwischen den Röhren führt.

Der Stromtransport in Bündeln wird daher durch eine oder einige wenige Röhre(n) im Bündel dominiert.

Defekte in den Röhren stellen ebenfalls Barrieren dar, die den Stromfluss behindern. Ist eine solche Barriere höher als die für ein Tunneln zwischen den Röhren, werden die Elektronen gezwungen in eine andere Röhre überzuwechseln, sobald ihnen genügend Energie zur Verfügung steht, um die Tunnelbarriere zu überwinden.

Für den resultierenden Strom wäre zunächst die höchste existierende Barriere der limitierende Faktor. Das bedeutet, dass bis zu der Vorspannung, bei der die Elektronen diese Barriere überwinden können, kein Strom fließt. Danach ist aber ein Pfad für den Strom frei und durch weitere Erhöhung der Biasspannung können weitere Defektbarrieren überwunden werden und weitere Röhren stehen für den Transport zur Verfügung [146].

Gemäß dieser Vorstellung können die Messungen in Abb. 6.8 interpretiert werden. Bereits die Bestimmung der Ladungsträgermobilität in Kap. 6.1 lieferte Hinweise auf das Vorhandensein von Defekten in den Nanoröhren. Ab etwa $V_{sd} = 150\text{mV}$ findet Leitung statt und die Abstände der Stufen im Leitwert sind alle kleiner und in einer Größenordnung zwischen 30 und 100mV . Außerdem ist nicht davon auszugehen, dass Defekte in einem Bündel gleichmäßig angeordnet sind. Für

unterschiedlich gepolte Vorspannungen sind so auch die Strompfade durch das Bündel unterschiedlich. Dadurch ist auch die Asymmetrie für unterschiedliche Vorspannungen zu erklären.

Gleichzeitig schwindet der Einfluss einer einzelnen Barriere auf den Stromtransport, je mehr davon überwunden werden. Durch die vielen parallelen Kanäle werden die für kleine Vorspannungen noch deutlich sichtbaren Stufen immer mehr verschmiert.

Viertens: Bei der Messung werden sukzessive die Subbänder der KNR zum Stromtransport genutzt. Bei jeder der Stufen wird ein neues Band besetzt.

Unter dieser Betrachtungsweise könnte die Leitfähigkeit im Inset von Abb. 6.8 als Abbildung der Zustandsdichte der Kohlenstoffnanoröhre interpretiert werden. Gemäß der Landauerformel (Gl. (3.4)) ist der Leitwert eines 1D-Leiters gegeben durch $G = I_{sd}/V_{sd} = \frac{2e^2}{h} MT$.

Die Transparenz T des Kontaktes ist für beide Kontaktelektroden sicher leicht unterschiedlich. Dies führt für unterschiedlich gepolte Vorspannungen zu unterschiedlichen und auch zu den weit unterhalb des Leitungsquantums ($10^{-4}S$) liegenden Leitwerten. Der geringe Leitwert zeigt aber auch, dass in diesem Fall kein ballistischer Transport vorliegt.

Die Zustandsdichte (DOS) von Kohlenstoffnanoröhren wurde experimentell mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopen bestimmt. Dabei wurde der Tunnelstrom zwischen KNR und Mikroskopspitze abhängig von einer Vorspannung zwischen dem metallisierten Substrat und der Spitze gemessen [147, 148, 149]. Die normierte Leitfähigkeit ($\frac{V}{I} \frac{dI}{dV}$) ist dabei ein Maß für die Zustandsdichte. Für hohe Kontaktwiderstände an den Elektroden wird der KNR-Strom von Tunnelströmen dominiert. Man könnte also eine Kontaktelektrode als Tunnelelektrode interpretieren und analog die normierte Leitfähigkeit als DOS.

In Abb. 6.10 ist diese normiert dargestellt, sie ähnelt den Ergebnissen aus [149, 150]. Diese Messung kann mit Simulationen der DOS verglichen werden.

Auf www.nanohub.org ist ein freies Simulationsprogramm verfügbar [14], das unter anderem die Berechnung von DOS mittels einer tight-binding-Simulation erlaubt¹. Eingehende Parameter sind die Indizes n und m , der interatomare Abstand $a_{C-C} = 1.42\text{\AA}$ und das Überlappintegral γ_0 . Die Position der van Hove Singularitäten hängt vom Durchmesser und damit den Indizes der Nanoröhre ab. Für große Indizes liegen die Peaks sehr nahe zusammen. Für sinkendes γ_0 wandern sie ebenfalls zu kleineren Energien. Als maximaler Wert kann $n = m = 100$ verwendet werden, was einem Durchmesser von $13.6nm$ entspricht und für $\gamma_0 = 3eV$ besitzen die Singularitäten einen Abstand von $100meV$. Um in die Größenordnung der Peakabstände in der Messung (einige zehn meV) zu kommen, wäre also ein doppelter oder dreifacher Durchmesser notwendig.

Allerdings ist eine etwas gröbere Struktur in der DOS erkennbar, die leichter durch die Simulation nachgezeichnet werden kann.

Für Abb. 6.10 wurden die Parameter $n = m = 50$ und $\gamma_0 = 2.5eV$ verwendet. Die resultierende DOS passt stellenweise gut zu den Ergebnissen der Messung.

¹Das Programm *CNTbands* ist seit 29. Juni 2009 in Version 2.2 verfügbar. Es basiert auf der Veröffentlichung [15].

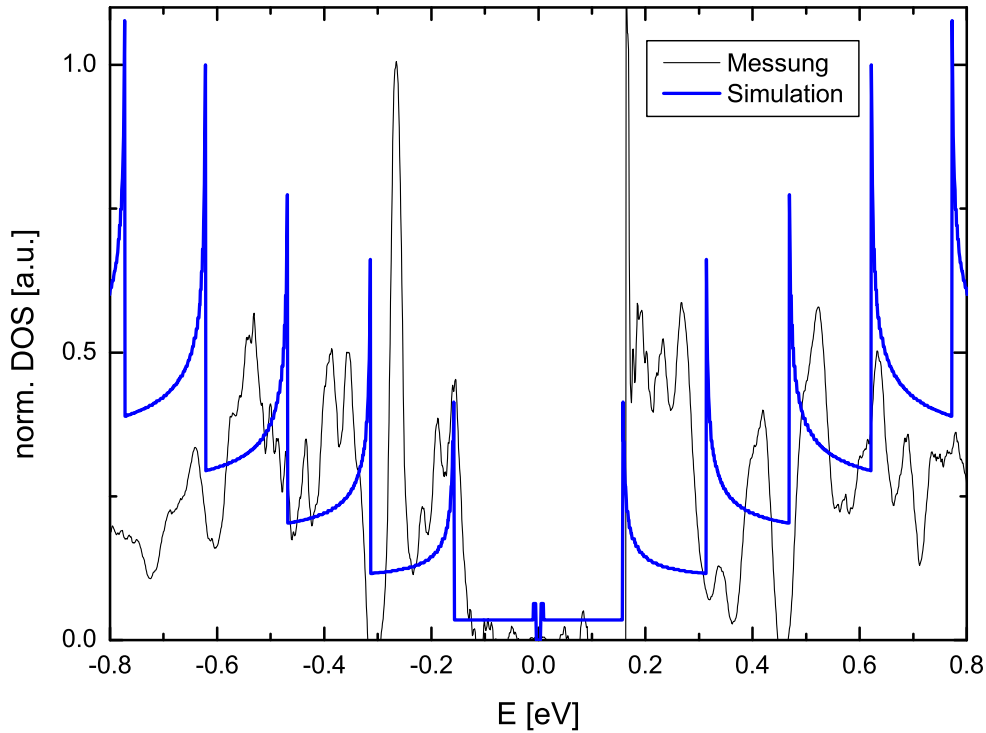


Abbildung 6.10: Die gemessene Zustandsdichte im Vergleich mit einer tight-binding-Simulation für eine (50,50)-Nanoröhre, $\gamma_0 = 2.5\text{eV}$.

Die stufenförmige I-V-Kennlinie könnte also im Sinne von einer Vermessung der Zustandsdichte einer Kohlenstoffnanoröhre interpretiert werden.

Für den kleinen Leitwert können auch hier Defekte in der KNR als Begründung herangezogen werden. Dadurch bedingte Interbandstreuprozesse bieten sich auch als Erklärung für die etwas unregelmäßige Struktur in Abb. 6.9 und 6.10.

Die letzten beiden Möglichkeiten sind die für die Erklärung der Messung wahrscheinlichsten. Da die Probe aber beim Aufwärmen zerstört wurde sind mangels weiterer Messungen keine weiterführenden Interpretationen möglich.

Kapitel 7

Akustoelektrischer Transport

Nachdem in den letzten Kapiteln die Probenherstellung auf $LiNbO_3$ und die Verwendbarkeit dieses Materials für die Messung gezeigt wurden, folgt hier nun die Anwendung der akustischen Oberflächenwellen auf Kohlenstoffnanoröhren zum Stromtransport. Zunächst wird der akustoelektrische Stromtransport von metallischen und halbleitenden KNR bei Raumtemperatur gezeigt. Danach folgen Untersuchungen zum Transport bei tiefen Temperaturen

7.1 Transport in metallischen KNR

Die im Folgenden betrachtete Probe besteht aus „weißem“ $LiNbO_3$ mit Goldelektroden. Es handelt sich hier um eine tube-on-metal-Konfiguration, wobei die Röhren mit Hilfe der SAW ausgerichtet wurden (Probe M024).

Die Probe verfügt über zwei IDTs mit den Periodizitäten $p = 30\mu m$ ($f_{res} = 128MHz$) und $p = 2\mu m$ ($f_{res} = 1,92GHz$), so dass Stromtransport durch die betrachtete Röhre hier abhängig von zwei Frequenzen untersucht werden kann. Die Resonanzfrequenzen der IDTs wurden dafür mit einem Network-Analyser (NWA) exakt bestimmt.

Die lineare und symmetrische I-V-Kennlinie der Nanoröhre zeigt keine Abhängigkeit von einer Gatespannung, so dass von einer metallischen Röhre ausgegangen werden kann. Aus der Kennlinie wurde der Gesamtwiderstand des KNR-Bauteils zu $77k\Omega$ bestimmt.

Der frequenzabhängig gemessene Strom zeigt eine Übereinstimmung mit den Resonanzfrequenzen aus der NWA-Messung. Dies belegt, dass es sich eindeutig um akustoelektrisch getriebenen Strom handelt. Die Abb. 7.1b zeigt den vom hochfrequenten Transducer erzeugten akustoelektrischen Strom und auch das S_{12} -Signal des NWA. In Abb. 7.1a ist der AE-Strom abgebildet, der durch den niederfrequenten IDT getrieben wird. Die Anregungsleistung war in beiden Fällen $P = 15dBm$ bei einer Vorspannung von $V_{sd} = 0.02mV$ ¹.

Es fällt ins Auge, dass die akustoelektrischen Ströme unterschiedlich hoch sind. Während der niederfrequente Transducer einen Strom von $0.68nA$ erzeugt, treibt

¹Diese Vorspannung wurde gewählt, um einen kleinen Strom-Offset im Messgerät zu kompensieren.

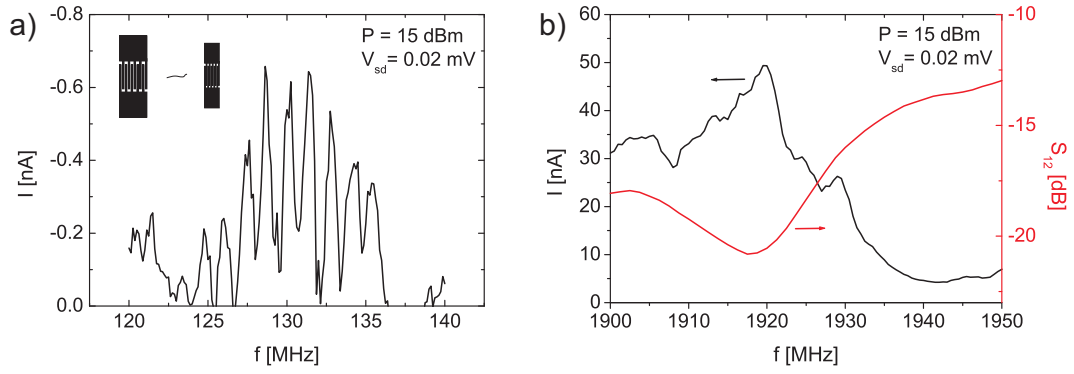


Abbildung 7.1: Der von zwei unterschiedlichen IDTs getriebene akustoelektrische Strom durch die selbe Nanoröhre. Die Konfiguration ist im Inset links skizziert. Rechts ist zusätzlich zum Strom das S_{12} -Signal des Network-Analysers aufgetragen.

der hochfrequente IDT bei gleichen Betriebsparametern 52 nA durch die Nanoröhre.

Der Stromfluss durch mesoskopische Systeme wird - je nach Vorspannung - immer vom Eingangskontakt bestimmt [63]. Bei Nanoröhren, deren Kontaktelektroden unterschiedlich hohe Transparenz aufweisen, treten demnach um den Nullpunkt asymmetrische I-V-Kennlinien auf. Dies würde sich auch beim AE-Strom niederschlagen, wenn sich die Ausbreitungsrichtung der Welle ändert, wie im vorliegenden Fall, wo die Röhre zwischen den beiden gegenüber liegenden IDTs platziert ist (Inset in Abb. 7.1a).

Allerdings ist die I-V-Kennlinie dieser Röhre linear und symmetrisch, womit diese mögliche Ursache weg fällt. Zu berücksichtigen sind aber die Parameter der IDTs, die sich in Fingeranzahl und Apertur unterscheiden und außerdem unterschiedliche Wellenlängen besitzen.

Das von der SAW erzeugte longitudinale elektrische Feld hängt von diesen Parametern ab (siehe dazu auch Kap. 4.4) und damit auch der erzeugte akustoelektrische Strom. Die Parameter für den „kleinen“ Transducer sind: $W = 175\mu\text{m}$, $p = 2\mu\text{m}$ und $N = 64$; für den „großen“ IDT lauten sie: $W = 340\mu\text{m}$, $p = 30\mu\text{m}$ und $N = 24$. Eine Abschätzung der im Substrat erzeugten Felder für eine Anreizungsleistung von 15 dBm liefert als obere Grenze für den „kleinen“ Transducer $E_{\text{SAW}} \approx 6.5\text{ V}/\mu\text{m}$, für den „großen“ $E_{\text{SAW}} \approx 1\text{ V}/\mu\text{m}$.

Daraus resultiert nach Gl. (4.29) ein höherer Strom.

Für die realen Felder im Kristall spielt natürlich auch die Einkopplung des HF-Signals eine Rolle. Für eine optimale Einkopplung muss die Impedanz Z_0 des IDT 50Ω entsprechen (Gl. (4.19)). Eine Abschätzung von Z_0 mit den Werten aus Tabelle 4.1 liefert für die vorliegenden Transducer $Z_{\text{IDT,gross}} \approx 480\Omega$ und $Z_{\text{IDT,klein}} \approx 52\Omega$. Das bedeutet, dass der hochfrequente IDT (im Gegensatz zu seinem Pendant) fast perfekt angepasst ist.

Geht man davon aus, dass diese Missanpassung des „großen“ IDT in eine direkten Reduzierung des elektrischen Feldes übergeht, resultiert daraus eine Verminderung des akustoelektrischen Stroms um einen Faktor 9.6 gegenüber dem „kleinen“ IDT. Zusammen mit dem oben festgestellten Faktor 6.5 Unterschied in den E-

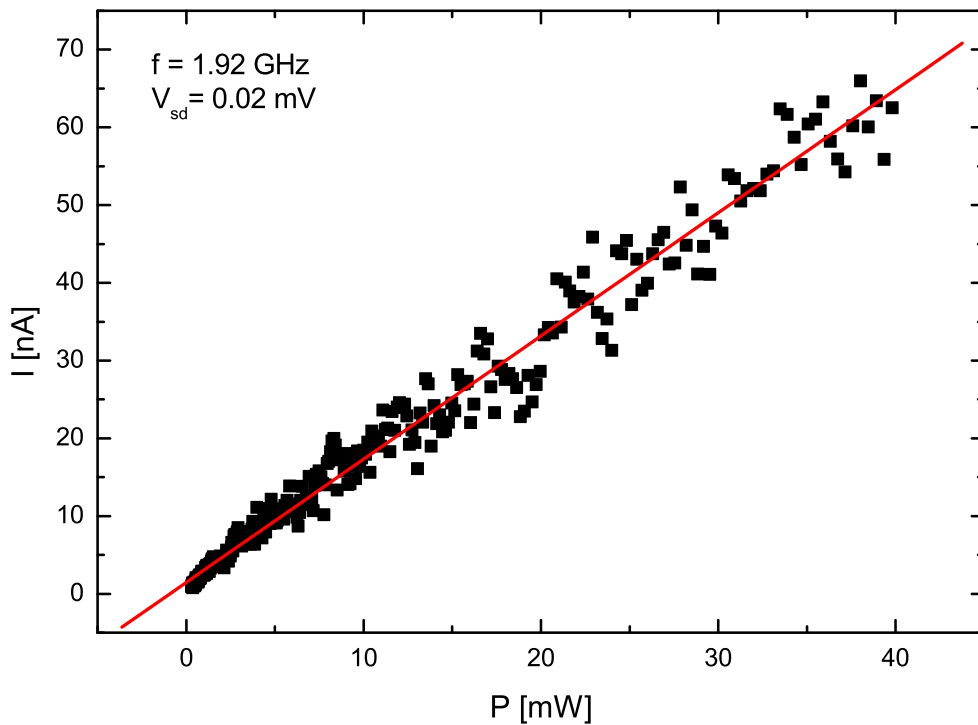


Abbildung 7.2: Der akustoelektrische Strom durch die KNR ist linear abhängig von der eingekoppelten Leistung, wie auch die lineare Anpassung (rot) zeigt.

Feldern ergibt sich für den „großen“ IDT ein um einen Faktor 62.4 geringeren Strom. Aus der Messung erhält man einen Faktor 76, was angesichts der groben Schätzungen gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt.

Die Weinreich-Relation (Gl. (4.33)) sagt eine lineare Abhängigkeit des akustoelektrischen Stroms von der Leistung der SAW voraus. Die Parameter Schallgeschwindigkeit und Ladungsträgermobilität sind bei gleich bleibenden Randbedingungen feste Werte. Durch die gegenseitige Beeinflussung von Ladungen und Oberflächenwelle (akustoelektrische Dämpfung/Verstärkung) bleibt die Dämpfung der Welle aber nicht zwingend konstant.

In Untersuchungen von Rotter an zweidimensionalen Elektronensystemen führte diese Wechselwirkung bei hohen SAW-Leistungen zu stark nichtlinearen Effekten und zu Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen Strom und Amplitude [151, 100].

Eine weitere Möglichkeit für das Abweichen von diesem Zusammenhang wurde in Abschnitt 4.5.1 beschrieben. Durch das Potential der SAW wird die KNR in einzelne dynamische Quantenpunkte zerlegt. Dadurch werden Ladungen sozusagen in Paketen transportiert, so dass mit steigender Leistung eine Sättigung in Strom auftritt.

Ein Beispiel für den leistungsabhängigen AE-Strom zeigt Abb. 7.2. Der IDT wurde dazu bei seiner Resonanzfrequenz von 1.92 GHz betrieben. Mit steigender Leistung steigt auch der Strom, wie im Bild durch einen entsprechenden Fit verdeutlicht, linear an. Dies ist in Übereinstimmung mit der Weinreich-Relation und vergleichbar mit analogen Messungen an GaN-Nanodrähten [152].

Es ist bis zu der mit dem verwendeten Signalgenerator verfügbaren maximalen Leistung von 40mW ($\cong 16\text{dBm}$) auch keine Abweichung vom linearen Verlauf zu erkennen. Bei den von Rotter untersuchten zweidimensionalen Elektronengasen trat eine solche Abweichung bereits bei etwa $10\text{--}15\text{mW}$ Eingangsleistung auf und die SAW wurde bereits bei einigen zehn mW Eingangsleistung stark gedämpft. Der Unterschied liegt vor allem in der Ausdehnung des untersuchten Systems. Bei Rotter durchlief die Oberflächenwelle über eine Strecke von mehreren Millimetern ein zweidimensionales Elektronengas, das auch über die gesamte Breite des Schallpfads ausgedehnt war. Dadurch wirkt das Elektronensystem um ein vielfaches stärker auf die Welle ein als es bei einer Kohlenstoffnanoröhre der Fall ist, die nur eine Fläche mit einer Länge von einigen Mikrometern und einer Breite von einem Nanometer bedeckt. Der sicherlich vorhandene Einfluss der Ladungen in der Röhre auf die SAW ist auf diese Weise nicht detektierbar. Bei vielen parallel ausgerichteten KNR oder auch einem dichten Netzwerk von Röhren könnte sich das Bild wieder anders darstellen.

Auch der portionsweise Transport von Ladungen kann entsprechend nicht nachgewiesen werden. Dieses Regime wurde allgemein in den Versuchen nie erreicht, die Gründe sind geometrischer und technischer Natur. Die Nanoröhren besitzen meist eine Länge $< 2\mu\text{m}$. Dementsprechend klein dimensioniert müssen die dazu notwendigen IDTs sein, um eine Welle zu erzeugen, die die Röhren in mehrere Punkte zerlegt. Um eine SAW der Wellenlänge $\lambda = 2\mu\text{m}$ zu erhalten, ist eine Fingerbreite von höchstens 500nm erforderlich. Kleinere Wellenlängen, die notwendig sind um mehrere Wellenzyklen in einer Röhre unterzubringen, verringern diese Strukturgrößen entsprechend weiter. Diese Auflösung war zum Zeitpunkt der Versuche mit unserem Elektronenstrahlschreiber noch nicht erreichbar.

Nichtsdestotrotz konnte hier die Gültigkeit der Weinreich-Relation für den akustoelektrischen Stromtransport gezeigt werden, wobei der erzeugte Strom nicht nur von den Eigenschaften des KNR-Bauteils selbst sondern auch von der Anpassung und dem Design der IDTs abhängig ist.

7.2 Gateabhängigkeit bei halbleitenden KNR

Die Leitfähigkeit von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren hängt stark von einer Gatespannung ab (Kap. 6.1). Der Zusammenhang wird in Gl. (6.1) deutlich und die Ladungsträgermobilität ist ebenfalls über diese Gleichung mit dem Leitwert verknüpft. Bezieht man wiederum die Weinreich-Relation mit ein, so ist eine Auswirkung der Gatespannung auf den akustoelektrischen Strom zu erwarten.

Untersucht wurde hier eine Nanoröhre auf Goldelektroden, die einen sehr hohen Kontaktwiderstand von $125\text{M}\Omega$ aufweist. Diese relativ schlechte Kontaktierung führt dazu, dass ein messbarer Stromfluss ohne Gatespannung erst ab $V_{sd} \approx 0.3\text{V}$ zustande kommt, und selbst mit negativem V_g tritt ein Strom durch die Röhre erst ab $V_{sd} \approx 0.1\text{V}$ auf. Daher wurden hier die Messungen mit einer Biasspannung durchgeführt, um detektierbare Ströme zu erhalten. Es handelt sich außerdem ausschließlich um Messungen bei Raumtemperatur.

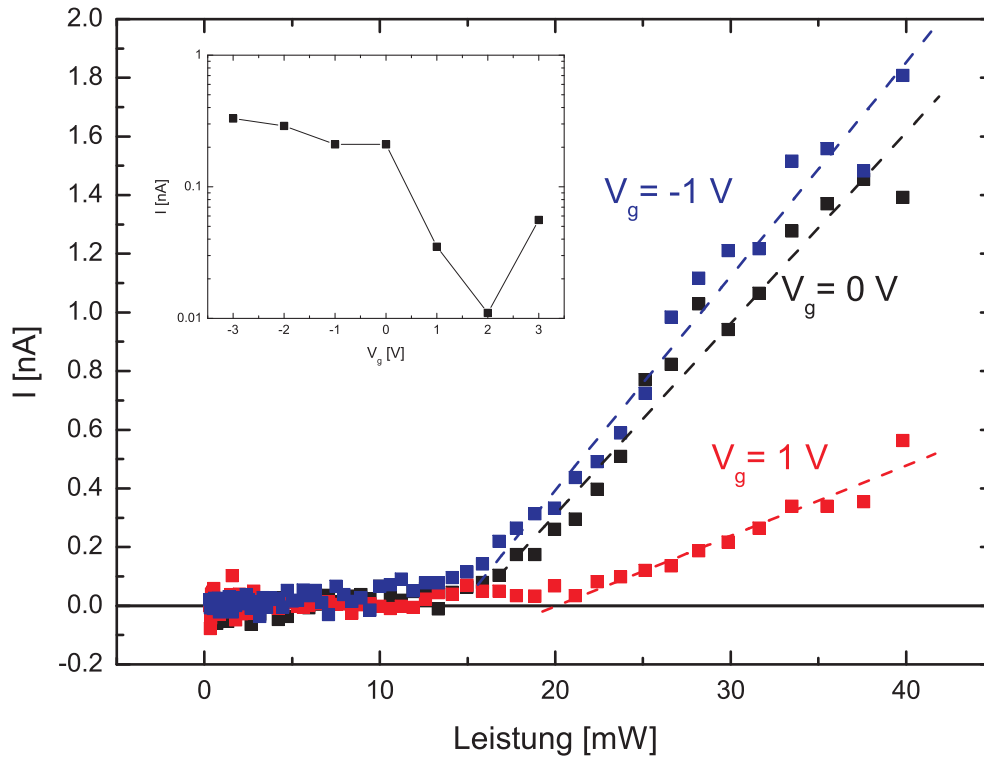


Abbildung 7.3: Der akustoelektrische Strom durch eine halbleitende KNR abhängig von der Gatespannung. Inset: FET-Verhalten der Röhre.

Der IDT besitzt wieder eine Periodizität von $30\mu m$, was hier zu einer Resonanzfrequenz von $127MHz$ führt. Auch die übrigen Parameter sind die selben, wie beim analogen Elektrodenpaar im letzten Abschnitt.

Die Leitungseigenschaften der Röhre abhängig von einer ans Gate angelegten Spannung zeigt das Inset in Abb. 7.3 bei einer Vorspannung $V_{sd} = 0.5V$. Für negative Spannungen ist die Röhre leitend. Etwa bei $0V$ sinkt der Strom stark und steigt dann zu höheren Gatespannungen hin wieder an. Diese Röhre zeigt somit ambipolares Verhalten.

In der großen Abbildung ist der AE-Strom für drei verschiedene Gatespannungen aufgetragen: $V_g = -1V$ (blau), $0V$ (schwarz), $1V$ (rot). Für alle drei Kurven gilt: abweichend von Abb. 7.2 tritt ein Strom erst ab einer gewissen SAW-Amplitude auf.

Bei der schwarzen Kurve (ohne Gatespannung) ist dieser Punkt bei einer Leistung von $15mW$ erreicht. Erst dann ist das durch die SAW erzeugte elektrische Feld so groß, dass die Kontaktbarrieren zwischen Nanoröhre und Kontaktelektrode überwunden werden können. Dies ist äquivalent zum Anlegen einer ausreichend großen Biasspannung an Source- und Drainelektroden. Die Kurven verlaufen damit analog zu den I-V-Kennlinien, die ebenso für kleine Spannungen eine Blockaderegion aufweisen.

Bei halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren kommen außerdem Schottky-Barrieren zum Tragen, deren Höhe von der Gatespannung bestimmt wird. Durch die höheren Barrieren beginnt der Strom erst bei einem höheren Schwellwert in der Leistung zu fließen.

Besonders auffällig tritt das im Vergleich der roten Kurve mit den beiden anderen zutage. Diese wurde mit einer Gatespannung von 1V aufgenommen, wo der Leitwert der Röhre rund eine Größenordnung kleiner ist als ohne Gate. Deutlich später ist hier ein Anstieg des Stromes zu erkennen, da die Kontakt- und die Schottky-Barriere zu überwinden sind.

Bei genauerer Betrachtung zeigt die blaue Kurve trotz des ähnlichen Verlaufs einen etwas geringeren Schwellwert in der Leistung für den Stromtransport als die schwarze Kurve. Auch dies passt zum Verlauf des Stroms über die Gatespannung. Für V_g im negativen Bereich sind die Schottky-Barrieren sehr durchlässig und nur die Kontaktbarrieren sind übrig.

Durch die akustische Oberflächenwelle ist es demnach möglich die Höhe von Barrieren auszumessen.

Nach dem Überschreiten des Schwellwertes steigt der Strom wieder linear mit der Leistung an und folgt den Vorgaben von Gl. (4.33).

Jedoch ist dieser Anstieg für die unterschiedlichen Kurven verschieden stark. Die Steigung beträgt nach Gl. (4.34) $m = \mu \frac{\Gamma}{v_{SAW}}$ und die Schallgeschwindigkeit v_{SAW} ist dabei ein fester Wert. Wie bereits in Abschnitt 4.5.2 erläutert, ist die Steigung des akustoelektrischen Stromes ein Maß für die Mobilität der Ladungsträger des betrachteten Systems. Aber auch die Ladungsträgerdichte geht hier mit ein, von der auch die Dämpfung Γ des Systems abhängt und die mit der Gatespannung manipuliert wird..

Die linearen Anpassungen in Abb. 7.2 (gestrichelte Linien) zeigen deutlich die unterschiedlichen Steigungen an. Für negative Gatespannung zeigt sich die größte Steigung, während für positive Spannung die Steigung deutlich kleiner ist. Mit der Gatespannung ändert sich der der Leitwert der KNR und damit auch die Mobilität ihrer Ladungsträger (Gl. (6.1)). Demzufolge wird auch der akustoelektrische Strom beeinflusst, der direkt von μ abhängt (Gl. (4.29)).

Eine Variation des akustoelektrischen Stromes mit einer Gatespannung wurde auch in anderen Arbeiten bereits beobachtet. So wird etwa in [99] der AE-Strom in einem quasi-eindimensionalen Kanal in einer GaAs-AlGaAs Heterostruktur betrachtet. In [100] ist ein $LiNbO_3$ -GaAs-Schichtsystem Gegenstand solcher Untersuchungen.

Im letzten Fall hat die Beweglichkeit des Elektronensystems zusätzlichen Einfluss auf die Dämpfung der Welle und beeinflusst den AE-Strom somit zweifach. Dieser Einfluss ist im vorliegenden Fall aus den bereits genannten Gründen als sehr gering zu bewerten, da keine Abweichung vom linearen Verhalten des Stroms über die Leistung auftritt.

Eine Änderung der Dämpfung der SAW über Ladungsträgermobilität und auch Ladungsträgerdichte in der Nanoröhre ist allerdings nicht auszuschließen, auch wenn sie mit diesem Messaufbau nicht nachweisbar ist.

Die Messungen spiegeln in der Zusammenfassung das typische Leitungsverhalten halbleitender KNR wieder. Für Gatespannungen unterhalb der Schwellspannung sind die Schottky-Barrieren sehr niedrig oder sogar vollständig verschwunden. Die Röhre verhält sich dann (abgesehen von der Kontaktbarriere) wie eine metallische KNR. Mit zunehmender Gatespannung wachsen die Schottky-Barrieren

an und somit ist auch bei der SAW eine höhere Amplitude vonnöten, um Strom zu transportieren. Die Leistungsschwelle steigt mit V_g und kann mit der SAW vermessen werden.

Auch die Leitfähigkeit und Ladungsträgermobilität und -dichte oberhalb und unterhalb der Schwellspannung sind im akustoelektrischen Strom sichtbar, so dass dieser auch ein Maß für diese Größen darstellt.

7.3 Bestimmung der Ladungsträgermobilität mit SAW

Ladungsträger in einem Festkörper bewegen sich bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes E gerichtet mit der Driftgeschwindigkeit v_D . Für diese gilt:

$$v_D = \mu \cdot E \quad (7.1)$$

v_D ist also abhängig von der Mobilität der Ladungsträger.

In den letzten Abschnitten wurde schon die Abhängigkeit des AE-Stroms von der Mobilität der Ladungsträger beschrieben (Gl. (4.33)). Der von der SAW erzeugte Strom ist direkt proportional zu μ . Diesen Umstand kann man ausnutzen, um die Ladungsträgermobilität von Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der SAW zu bestimmen, was im folgenden beschrieben werden soll.

Spannt man eine KNR vor und regt gleichzeitig eine SAW an, so addieren sich

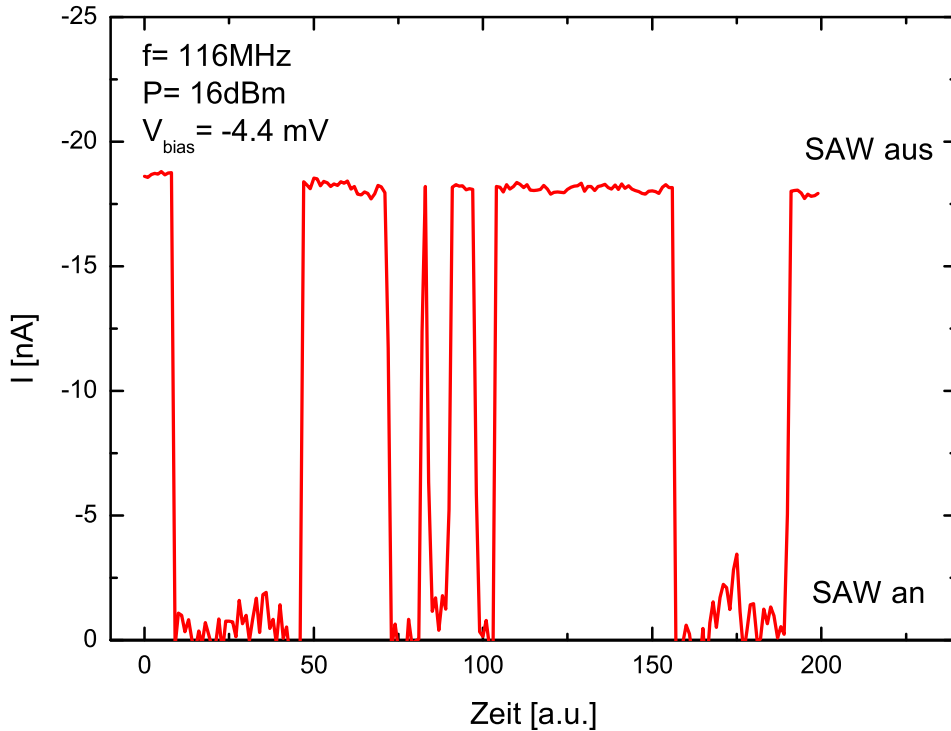


Abbildung 7.4: Für die Bestimmung der Ladungsträgermobilität wird die KNR entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung der SAW vorgespannt und die Spannung so gewählt, dass durch die SAW der Strom „geschaltet“ werden kann.

die resultierenden Ströme auf: $I_{ges} = I_{bias} + I_{ae}$ (Gl. (4.29)). Zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität wird nun die Vorspannung entgegen der Ausbreitungsrichtung der SAW gewählt, so dass die beiden Ströme entgegengesetzt gleich groß sind und sich gegenseitig aufheben. Ist dies der Fall, dann ist die Driftgeschwindigkeit gleich der Ausbreitungsgeschwindigkeit der SAW und man kann Gl. (7.1) umschreiben zu:

$$\mu = \frac{v_{SAW}}{E} \quad (7.2)$$

Man kann in dieser Situation mit der SAW den Strom gewissermaßen „an- und ausschalten“, wie in Abb 7.4 zu sehen ist. Es handelt sich hier um eine metal-on-tube-Probe auf „schwarzem“ $LiNbO_3$ mit Palladiumelektroden und einer metallischen Kohlenstoffnanoröhre. Der Zweipunkt-Widerstand beträgt $230k\Omega$.

Um den Stromtransport der SAW zu kompensieren war hier eine Gegenspannung von $4.4mV$ notwendig. Zusammen mit dem Abstand der Elektroden ($d = 400nm$) erhält man aus Gl. (7.2) $\mu = 3500 \frac{cm^2}{Vs}$.

Mit diesem Ergebnis bewegt man sich in der gleichen Größenordnung wie bei der Abschätzung der Mobilität in Kap. 6.1.

7.4 Stromtransport bei tiefen Temperaturen

Niederdimensionale Systeme, wie sie Kohlenstoffnanoröhren darstellen, besitzen quantisierte Zustände, die bei Raumtemperatur allerdings nicht der Messung zugänglich sind. Für den akustoelektrischen Stromtransport sind dabei Effekte möglich, die der Quantisierung geschuldet sind. Diese und weitere Temperatureinflüsse werden in diesem Abschnitt kurz beschrieben. Für die Experimente erwies sich das Material $LiNbO_3$ als problematisch, auch darauf wird in einem Unterkapitel eingegangen. Die anderen Kapitel zeigen Ergebnisse für „mittlere“ Temperaturen bis etwa $150K$ und „tiefe“ Temperaturen bei $4.2K$.

$LiNbO_3$ bei tiefen Temperaturen

Die Eigenschaft der Pyroelektrizität bei $LiNbO_3$ wurde in Kap. 4.3 schon besprochen. Durch Änderungen der Temperatur des gesamten Kristalls oder auch Temperaturgradienten bauen sich (analog zur Piezoelektrizität) Ladungen auf. Zwischen Metallelektroden auf dem Substrat, die nur wenige μm voneinander entfernt sind, entstehen extrem starke elektrische Felder und es kommt zu Überschlügen, die sowohl die Elektroden als auch eventuell vorhandene Nanoröhren zerstören. Abb. 7.5 zeigt einige Beispiele.

In den kleinen Bildern b und c sind nur die Ränder der Elektroden in Mitleidenschaft gezogen worden. In Bild a sind dagegen sogar teilweise die Zuleitungen zerstört. In jedem Fall sind jedoch die zuvor dort angelagerten KNR verschwunden.

Da die Pyroelektrizität nur von der Temperaturdifferenz abhängt (Gl. (4.18)), finden solche Überschlüge sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen statt. Das heißt, dass nicht nur Tieftemperaturmessungen problematisch sind, sondern auch

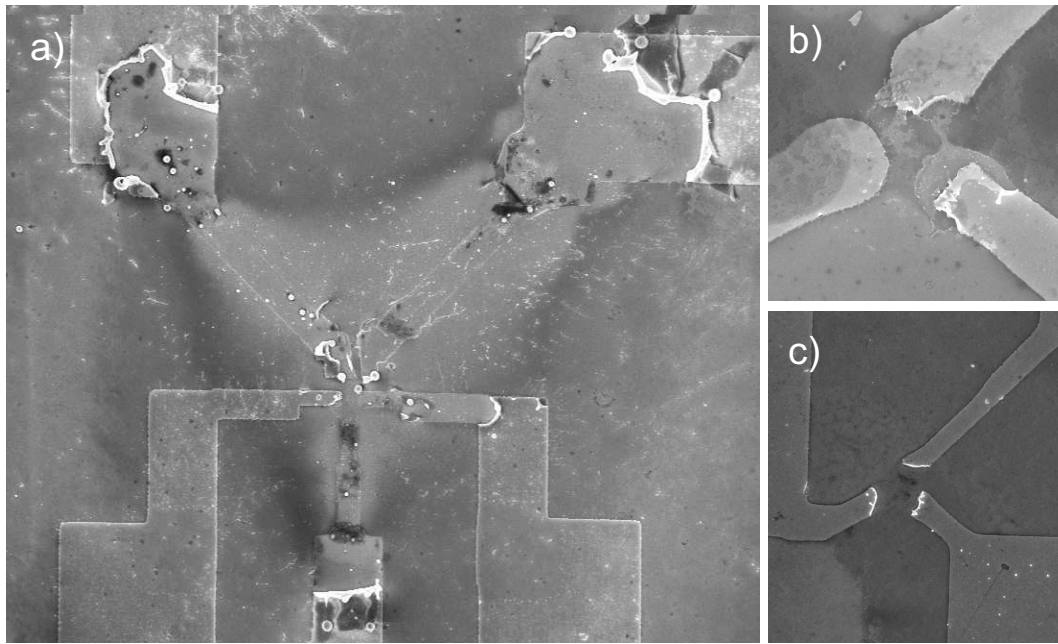


Abbildung 7.5: Durch pyroelektrischen Effekt in LiNbO_3 zerstörte Elektroden.

das Ausbacken des Lithographielackes.

Beim Abkühlen wurden verschiedene Methoden versucht, um den Pyroeffekt möglichst klein zu halten, aber weder Kurzschließen der Elektroden noch extrem langsames Abkühlen brachte nachhaltigen Erfolg. Dabei wirkt sich besonders aus, dass die Aufladungseffekte über mehrere Stunden hinweg bestand haben.

Bei „schwarzem“ LiNbO_3 wird der Pyroeffekt in einem gewisse Temperaturbereich kompensiert. In [86] wird ein Temperaturintervall zwischen 200 und 400K untersucht, in dem sich auch die Piezoeigenschaften nicht änderten, durch die Temperaturänderung aber auch keine Aufladungen des Kristalls messbar waren. Der Wechsel des Substratmaterials brachte damit dahingehend Verbesserung, dass eine weitere lithographische Bearbeitung der Proben ohne Probleme möglich war. Für die Tieftemperaturmessungen ergaben sich aber nur wenig neue Möglichkeiten. Eine Kompensation der Aufladung bis zur Temperatur von flüssigem Helium wurde beim schwarzen Substrat nicht erreicht.

Über die untere Grenztemperatur für die Kompensation der Aufladung werden in der Literatur keine Angaben gemacht. Die Erfahrung zeigt, dass die meisten Proben im Bereich zwischen 120 und 150K funktionsunfähig wurden. Es ist also zu vermuten, dass der Leitungsmechanismus, der die Aufladung kompensiert, in diesem Temperaturbereich aktiviert wird und bei tieferen Temperaturen „ausfriert“ (siehe auch Kap. 4.3).

Die Folge ist, dass Messungen bei Heliumtemperatur meist nicht möglich waren. Wenn dies doch einmal glückte, trat meist eine große Blockaderegion ohne Stromtransport in den I-V-Kennlinien auf. In Kap. 6.4 wird darauf näher eingegangen.

Der Temperaturbereich bis 150K

Auch für die Eigenschaften von akustischen Oberflächenwellen ergeben sich Veränderungen bei Temperaturänderungen. Beim Abkühlen wird das Substratmaterial steifer und damit erhöht sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der SAW (siehe Gl. (4.13)). Dementsprechend ändert sich auch die Anregungsfrequenz nach Gl. (4.17).

Für die Intensität der Welle und den transportierten Strom müssen mehrere Aspekte betrachtet werden.

Der Kopplungskoeffizient ist direkt abhängig von der Steifheit des Materials (Gl. (4.12)). Eine Absenkung der Temperatur führt somit zu einer schwächeren Einkopplung der Oberflächenwellen in das Material. Dadurch sinkt die Intensität der Welle und nach Gl. (4.33) auch der transportierte Strom. Auch ein niedrigerer Leitwert für die gesamte Probe ist bei sinkender Temperatur zu erwarten, was ebenfalls in kleineren Strömen resultiert.

Diesen beiden Mechanismen gegenüber steht die anwachsende Frequenz, die zu leicht höheren Strömen führt.

Die auf schwarzem $LiNbO_3$ basierende Probe wurde mit Palladiumelektroden in einem Abstand von $2\mu m$ versehen und die KNR wurden auf diesen platziert, der Kontaktwiderstand betrug etwa $9M\Omega$. Zwei IDTs mit einer Periodizität von $10\mu m$ wurden für den Stromtransport verwendet.

Für Oberflächenwellen gibt es für jeden Kristallschnitt eine Vorzugsrichtung in der die Einkopplung der Welle optimal ist. Bei Abweichungen von dieser Vorzugsrichtung ändern sich K^2 und Ausbreitungsgeschwindigkeit. Die hier untersuchte Nanoröhre lag nicht exakt zur ausgezeichneten Ausbreitungsrichtung der SAW auf dem verwendeten $128^\circ y-cut$, sondern $\approx 10^\circ$ relativ dazu. Um dennoch den Strom vollständig entlang der Nanoröhre treiben zu können, wurden die IDTs entsprechend ausgerichtet. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit im $LiNbO_3$ -Kristall von der Ausbreitungsrichtung abhängt, besitzen sie bei Raumtemperatur eine leicht abweichende Resonanzfrequenz von $f_{IDT1} = 373.25MHz$ bzw. $f_{IDT2} = 374.03Hz$. Die beiden Transducer sind einander gegenüberliegend auf verschiedenen Seiten der Nanoröhre platziert.

In Abb. 7.6 sind die Resonanzfrequenz von Transducer 1 und der durch ihn transportierte Strom (ohne Vorspannung, $P = 16dBm$) über der Temperatur aufgetragen. Die Frequenz steigt mit sinkender Temperatur bis 180K um etwa 1.5MHz an, was einem Anstieg der SAW-Geschwindigkeit von 15m/s entspricht. Der akustoelektrische Strom steigt daher mit sinkender Temperatur ebenfalls zunächst an. Um 200K nähert sich die Frequenz einem konstanten Wert an.

Mit weiter sinkender Temperatur gewinnen die Einflüsse von schlechterer Einkopplung und höherem intrinsischen Widerstand an Gewicht, so dass der transportierte Strom abnimmt.

So spiegeln sich hier die zuvor beschriebenen konkurrierenden Effekte für den Stromtransport wieder. Noch tiefere Temperaturen konnten hier nicht untersucht werden, da beim weiteren Abkühlen der Source-Drain-Strom abbrach.

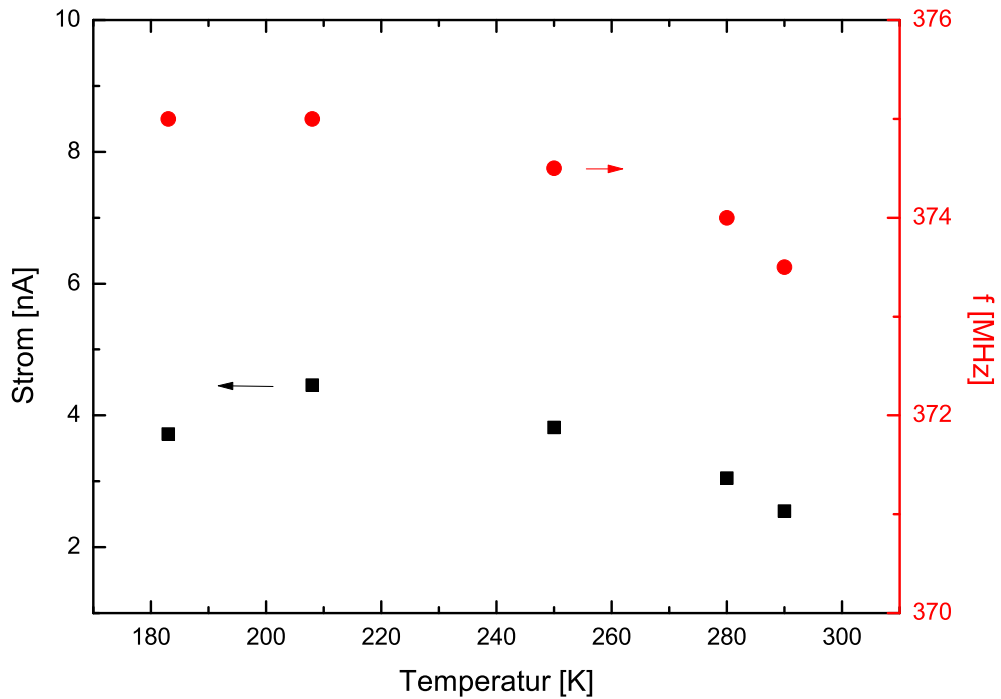


Abbildung 7.6: Akustoelektrischer Stromtransport bei tiefen Temperaturen ohne zusätzliche Vorspannung. Die schwarzen Punkte markieren den transportierten Strom, die roten Punkte stellen die Resonanzfrequenz des benutzten IDT1 dar.

Bei der Wechselwirkung einer akustischen Oberflächenwelle mit einem Elektrensystem treten zwei Formen des Stromtransports auf, der normale akustoelektrische Effekt und der anomale akustoelektrische Effekt (Kap. 4.5.1). Der erste Effekt resultiert aus dem Transport von Ladungsträgern mit der Oberflächenwelle. Der anomale Effekt kann zustande kommen, wenn das untersuchte System eine druckabhängige Leitfähigkeit aufweist. Während der so entstehende Strom I_p aus Symmetriegründen unabhängig von der Laufrichtung der SAW ist, wechselt der durch den normalen AE-Effekt induzierte Strom mit der Laufrichtung das Vorzeichen. Mit Hilfe der Gleichungen (4.31) und (4.32) können die beiden Anteile des akustoelektrischen Stroms und aus den Messungen extrahiert werden.

Der anomale akustoelektrische Effekt wurde in KNR bisher nicht explizit untersucht.

Zu diesem Zweck wurde auch der mit Transducer 2 erzeugte Strom in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen und zusammen mit den Ergebnissen für Transducer 1 die normalen und anomalen AE-Ströme bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 7.7. Die Ströme sind logarithmisch aufgetragen, um den sehr kleinen anomalen Strom besser sichtbar zu machen.

Die von den beiden Transducern erzeugten Ströme zeigen über die Temperatur abgesehen vom Vorzeichen einen sehr ähnlichen Verlauf (den in Abb. 7.6). Der normale AE-Strom I_{SAW} (schwarze Punkte in Abb. 7.7) bewegt sich im Bereich der von den einzelnen IDTs erzeugten Ströme. Auch der Verlauf mit der Temperatur ist diesen entsprechend. Der Strom steigt bis etwa 200K an und sinkt

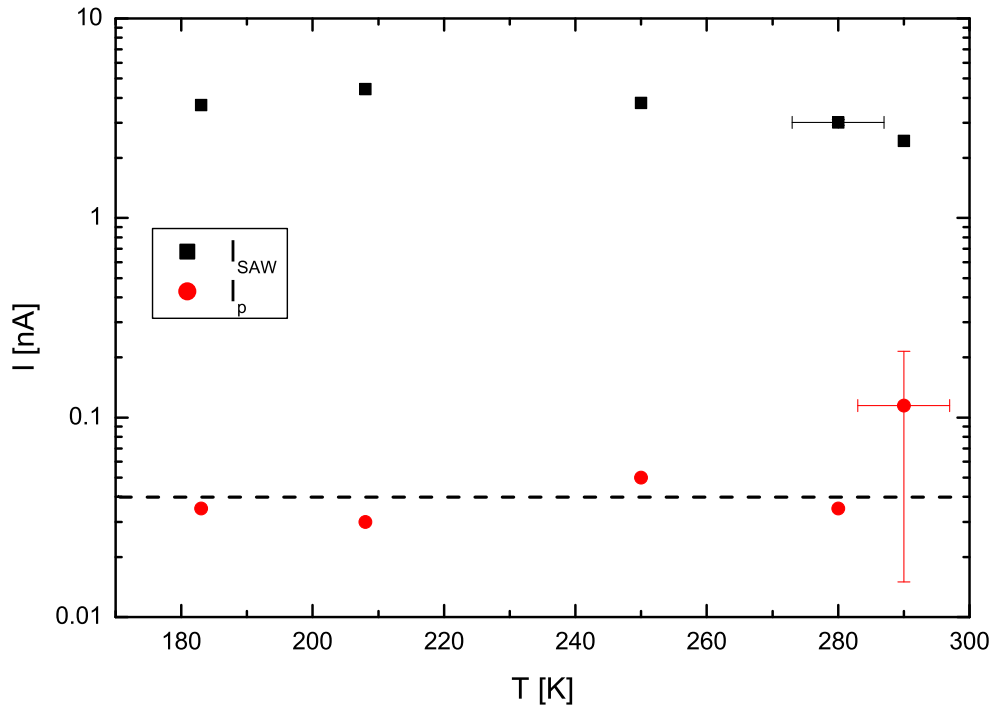


Abbildung 7.7: Die durch den normalen und anomalen akustoelektrischen Effekt hervorgerufenen Ströme. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Messgrenze des Strommessgerätes.

dann wieder ab. Für die Beschreibung dieses Verlaufs können die oben bereits beschriebenen Mechanismen (temperaturabhängiger Widerstand, Änderung der SAW-Einkopplung mit der Temperatur) wieder herangezogen werden.

Für die anomale Komponente des akustoelektrischen Stromes stellt sich eine andere Situation dar. Bei Raumtemperatur ist ein anomaler Strom von 0.12 nA errechnet worden. Für tiefere Temperaturen bewegt sich der Strom zwischen 0.03 und 0.05 nA , was in etwa auch die Auflösungsgrenze (gestrichelte Linie) des verwendeten Messgeräts darstellt.

Fest steht damit, dass der anomale Strom nur einen verschwindend geringen Anteil am Gesamtstrom ausmacht und selbst bei Raumtemperaturmessungen nur an der Grenze der Nachweisbarkeit messbar ist.

Dies steht im Gegensatz zu Ergebnissen anderer Arbeiten, wie etwa [104], wo der akustoelektrische Effekt an LCMO-Dünnschichtsystemen untersucht wurde. Dabei zeigten sich normaler und anomaler akustoelektrischer Effekt in der gleichen Größenordnung. Die untersuchte Nanoröhre ist nur rund $2\mu\text{m}$ lang und damit kürzer als die Wellenlänge der SAW mit $10\mu\text{m}$. Es ist also davon auszugehen, dass sich die Dichte des Kristalls über die Länge der Röhre nur wenig ändert und damit auch die Struktur der Nanoröhre lokal nicht stark verändert wird.

Daher kann ein druckabhängiger Stromanteil, der durch die mechanischen Verzerrungen der SAW erzeugt wird, auch nur sehr schwach auftreten.

Im Gegensatz dazu stehen die LCMO-Filme, die nahezu den gesamten Schallpfad der SAW bedecken und in ihrer Ausdehnung die Wellenlänge weit übertreffen.

Der anomale Strom hängt auch von den Materialeigenschaften, etwa den elasti-

schen Konstanten des Kristalls ab. Dieser wird mit sinkender Temperatur steifer und damit wird auch die Verzerrung geringer, so dass der anomale Anteil des akustoelektrischen Effekts ebenfalls geringer wird.

Für eine genauere Untersuchung des anomalen akustoelektrischen Effekts in Kohlenstoffnanoröhren wäre der Einsatz von Oberflächenwellen notwendig, deren Wellenlänge deutlich kleiner ist als die Länge der KNR, so dass die Röhre deutliche mechanische Verzerrungen erfährt. Dadurch ließe sich der Effekt klarer nachweisen als in den vorliegenden Messungen, die höchstens ein Indiz für sein Vorhandensein liefern.

Auch durch Messungen an einem ausgedehnten Netzwerk lassen sich weitere Erkenntnisse erwarten.

Der Temperaturbereich um 4.2K

Bei Temperaturen im Bereich von flüssigem Helium treten auch beim akustoelektrischen Transport Quantisierungseffekte auf. Es besteht die Möglichkeit einen Quantenpunkt als sogenannten *Single-Electron-Transistor* (SET) zu betreiben. Dies wurde allgemein für Quantenpunkte in [153] entworfen. Die Realisierung eines fand beispielsweise in [99, 154, 155] auf Basis von Halbleiterheterostrukturen statt.

Auch für KNR-Quantenpunkte wurde der SET diskutiert [156]. Gezeigt wurde er auf Quarzsubstraten [157, 158] und auch auf $LiNbO_3$ -basierten Proben [159, 160]. Ist die Geometrie des Bauteils derart, dass der Abstand der den Quantenpunkt begrenzenden Barrieren genau der Hälfte der SAW-Wellenlänge entspricht, dann werden sie durch das elektrische Potential der SAW abwechselnd moduliert. Dieser „Drehtür-Mechanismus“ ist in Abb. 7.8 verdeutlicht.

Wird die Eingangsbarriere erniedrigt (linkes Bild), kann ein Elektron den Quantenpunkt betreten (Zeitpunkt $t = 0$). Gleichzeitig wird die Ausgangsbarriere durch das zusätzliche SAW-Potential erhöht, wodurch das Elektron daran gehindert wird, den Quantenpunkt sofort wieder zu verlassen. Eine halbe Wellenlänge später (Zeitpunkt $t = T/2$) ist die Situation genau umgekehrt (rechtes Bild) und das Elektron verlässt den Quantenpunkt wieder. Pro Wellenzyklus oder Periode T wird damit ein (oder auch mehrere) Elektron(en) durch die Röhre transportiert. Der resultierende Strom errechnet sich zu:

$$I = ne \cdot f \quad (7.3)$$

mit der Anzahl der Ladungen n und der Frequenz der SAW f .

Für die untersuchte Probe wurden Goldelektroden auf „weißem“ $LiNbO_3$ hergestellt und die Nanoröhren mittels SAW ausgerichtet. Zu diesem Zweck stand ein $30\mu m$ -IDT auf der Probe zur Verfügung ($f_{res} = 128MHz$). Für den Stromtransport wurde ein IDT mit einer Periodizität von $2\mu m$ und einer Resonanzfrequenz von $2.008GHz$ prozessiert. Der Abstand von Source- und Drainelektrode beträgt $0.9\mu m$, was etwa der halben SAW-Wellenlänge entspricht.

Aus der I-V-Kennlinie erhält man einen Kontaktwiderstand von rund $1.5M\Omega$ bei Raumtemperatur. Weitere Details sind nachzulesen in [160].

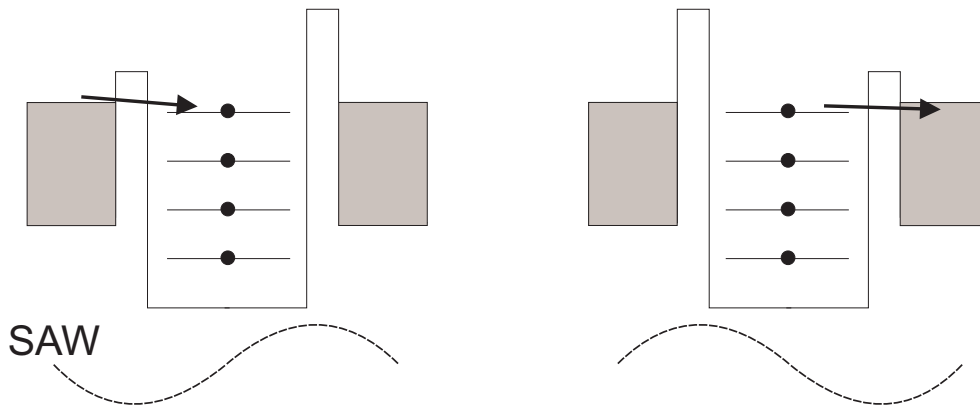


Abbildung 7.8: Abwechselnd werden Ein- und Ausgangsbarriere des Quantenpunktes durch das Potential der SAW moduliert. Dabei kann pro Wellenzyklus ein Elektron den Quantenpunkt durchqueren.

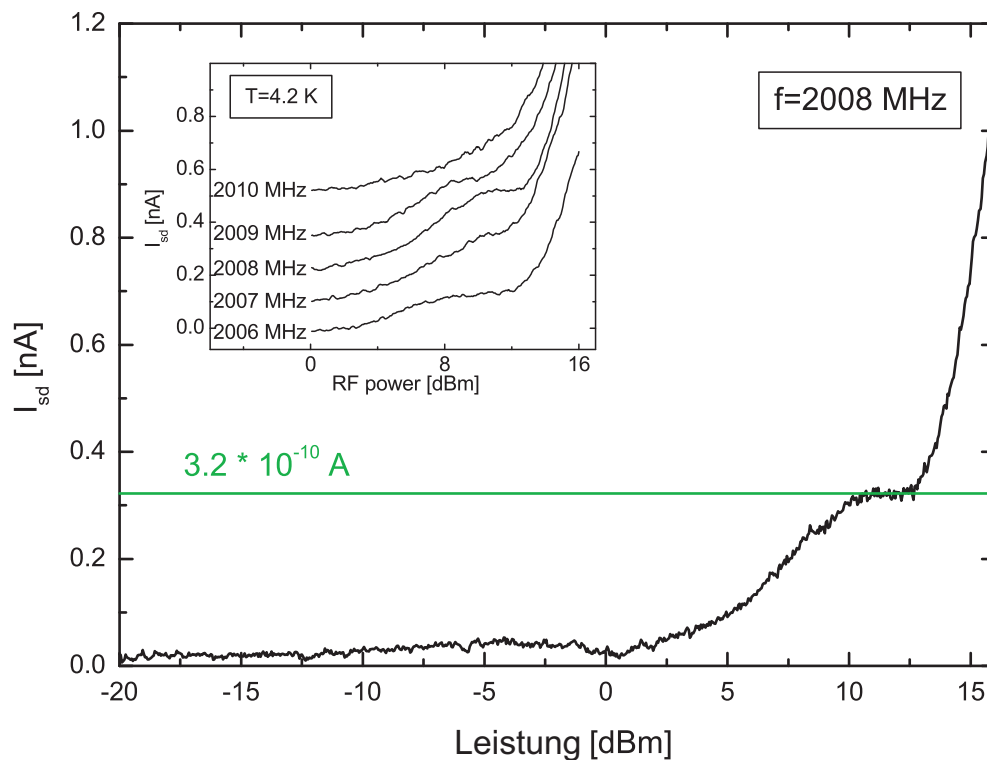


Abbildung 7.9: Der Strom durch eine Kohlenstoffnanoröhre in Abhängigkeit von der Leistung erreicht bei 320 pA ein Plateau, wo Stromquantisierung auftritt. Der Inset zeigt dieselbe Messung mit leicht variierender Anregungsfrequenz, wobei die Kurven der Übersichtlichkeit halber versetzt aufgetragen sind.

Sichtbar wird der quantisierte Strom in einer Auftragung des AE-Stroms über der Leistung. Der Strom erreicht bei einem Wert entsprechend Gl. (7.3) ein Plateau, sobald die Amplitude der SAW hoch genug ist, damit ein Elektron ein freies Niveau des Quantenpunktes besetzen kann.

Eine solche Messung ist in Abb. 7.9 zu sehen. Entsprechend dem Elektrodenabstand von $\approx 1\mu m$ ist die Periodizität des verwendeten IDTs $2\mu m$. Multipliziert man die Resonanzfrequenz mit der Elementarladung e erhält man für den im Arbeitspunkt des SET transportierten Strom $3.2 \cdot 10^{-10} A$, was mit dem experimentellen Wert sehr gut übereinstimmt. Leichte Abweichungen in der Frequenz (wie im Inset - der Übersichtlichkeit halber versetzt - dargestellt) führen dazu, dass das Stromplateau ausgewaschen wird und nicht mehr so akkurat erscheint. Dies zeigt, dass eine perfekte Quantisierung des Transports nur bei der Resonanzfrequenz des IDT auftritt.

Theoretisch wäre beim doppelten Strom $I = 6.4 \cdot 10^{-10}$ ein weiteres Plateau zu erwarten, das in der Messung aber nicht zu erkennen war.

Als Ursache bietet sich die Oberflächenwelle selbst an. Bei der Einkopplung der Welle am IDT treten Verluste auf und die dissipierte Leistung heizt die Probe auf. Das Plateau sollte im Intervall zwischen 14 und 16 dBm Leistung auftreten und bei diesen Amplituden ist eine Erwärmung in der Größenordnung um 10 K durchaus denkbar. Selbst eine geringe Änderung der Temperatur kann dazu führen, dass die Coulomb-Blockade der KNR aufgehoben wird und die Röhre wieder das normale „klassische“ Leitungsverhalten zeigt.

Kapitel 8

SAW-kontrollierte Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren

Die Photolumineszenz (PL) von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren wurde zum ersten mal im Jahr 2002 gezeigt [20]. Seitdem hat sich darum ein sehr stark beachtetes Forschungsgebiet entwickelt. PL-Messungen sind ein hervorragendes Mittel zur Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren. Neben grundsätzlichen Untersuchungen zur Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren (KNR-PL) entwickelten sich auch KNR-basierte potentielle Anwendungen beispielsweise in der Sensorik oder Optoelektronik.

Der Einfluss von akustischen Oberflächenwellen auf die optischen Eigenschaften von (niederdimensionalen) Halbleitersystemen war bereits Thema früherer Arbeiten. Dabei wurde gezeigt, dass in Quantentöpfen erzeugte Elektron-Loch-Paare durch das Potential einer SAW räumlich getrennt und die Photonenemission damit unterdrückt werden kann. Die Elektronen und Löcher können von der SAW transportiert werden und die Rekombination erfolgte gezielt und räumlich entfernt von ihrem Entstehungsort beispielsweise an metallisierten Flächen, wo das SAW-Potential kurzgeschlossen wird, oder in Quantenpunkten, in die die Teilchen transportiert werden [161, 162].

Vor diesem Hintergrund ist die Erprobung von Kohlenstoffnanoröhren als Modellsystem für eindimensionale Eigenschaften mit einer Oberflächenwelle ein hochinteressantes Forschungsgebiet, das weiteren Einblick in die Physik der KNR verspricht, zumal durch die SAW relativ einfach sehr hohe elektrische Feldstärken im Bereich $V/\mu m$ erreicht werden können. Die ersten Experimente und Ergebnisse werden in diesem Kapitel präsentiert.

Das Kapitel gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil wird die in Kap. 2.3 bereits eingeführte Photolumineszenz in KNR näher beleuchtet, in Teil zwei wird die Durchführung der Messungen beschrieben und im dritten Teil werden die Ergebnisse vorgestellt und interpretiert.

Die Messungen wurden zusammen mit der Gruppe von Prof. Hartschuh an der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt, die die optischen Aufbauten zur Verfügung stellte.

8.1 Photolumineszenz und Rekombination von Exzitonen in Kohlenstoffnanoröhren

Beim Photolumineszenzprozess in KNR wird ein Photon absorbiert und dadurch ein gebundenes Elektron-Loch-Paar erzeugt. Dieses Exziton geht unter Aussendung eines Photons wieder in den Grundzustand über.

PL bei Kohlenstoffnanoröhren ist seit 2002 [20] bekannt. Dass dabei gebundene Exzitonen auftreten, wurde 1997 postuliert [25] und 2005 experimentell durch Zwei-Photonen-Anregungs-Spektroskopie gezeigt [27]. In der Folge wurden Eigenschaften der Exzitonen näher bestimmt. Bindungsenergien betragen mehrere hundert meV , was auf den starken Einschluss der Teilchen und die dementsprechend hohe Coulomb-Wechselwirkung zurückzuführen ist [27, 28]. Die Größe der Exzitonen wird in [163] zu $2.0 \pm 0.7nm$ für (6,5)-Nanoröhren angegeben.

Doch trotz der vielen neuen Erkenntnisse der letzten Jahre ist das Rekombinationsverhalten von Exzitonen in halbleitenden KNR ein nach wie vor nicht vollständig verstandener Vorgang.

Berechnungen liefern Zerfallszeiten von $1-10ns$ für die strahlende Rekombination [164, 165]. Im Gegensatz dazu stehen Experimente, die Lebensdauern im Bereich von 10 bis 200ps [166, 167, 168] ergeben.

Exzitonen können nicht nur durch Erzeugung eines Photons in den Grundzustand übergehen. Die Anregungsenergie kann auch in Form von Wärme durch die Aussendung von Phononen verloren gehen oder auf Defekte übertragen werden. Solche Prozesse werden *nichtstrahlend* genannt.

Die Änderung der Besetzungsdichte eines angeregten Zustandes N setzt sich aus diesen beiden Prozessarten zusammen:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -k_r N - k_{nr} N = -N \left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}\right) \quad (8.1)$$

mit den Raten für strahlende k_r und nichtstrahlende k_{nr} Prozesse, so wie den entsprechenden mittleren Lebensdauern $\tau = k^{-1}$. Außerdem gilt für die Gesamt-Lebensdauer:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad \text{bzw.} \quad \tau = \frac{\tau_r \tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}} \quad (8.2)$$

Für die Besetzungsdichte ergibt sich:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (8.3)$$

mit $N_0 = N(t=0)$.

Sind die Zeitskalen für strahlende und nichtstrahlende Prozesse stark unterschiedlich, so repräsentiert Gl. (8.2) den schnelleren der beiden. Dieser geht somit auch in Gl. (8.3) und damit in die Messung ein.

Die kleinen gemessenen Zerfallszeiten deuten demnach auf die schnelle nichtstrahlende Rekombination als dominanten Abregungsmechanismus hin.

Eine weitere wichtige Größe ist auch die Quantenausbeute

$$Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (8.4)$$

für die Experimente Werte in der Größenordnung $10^{-3} - 10^{-4}$ liefern [24]. Dies verdeutlicht ebenfalls den geringen Anteil der Strahlung an der Exzitonenrekombination.

Je nach Effizienz spielen nichtstrahlende Prozesse eine mehr oder weniger große Rolle, wodurch es zu der weiten Variation der gemessenen Lebensdauern kommt. Möglichkeiten für die strahlungslose Rekombination von Exzitonen sind vielfältig. Sie werden im Folgenden kurz beleuchtet.

8.1.1 Nichtstrahlende Rekombination von Exzitonen

Umgebungsbedingungen

KNR sind auf Grund ihrer Struktur sehr empfindlich für die Bedingungen in ihrer Umgebung. Durch die geringe Größe und den einwandigen Aufbau spielen Defekte oder angelagerte Moleküle eine viel größere Rolle als in Volumenmaterialien. Dies wurde in Kap. 2.4 in Bezug auf den Stromtransport detaillierter ausgeführt. Für die Photolumineszenz hat die Umgebung maßgeblichen Einfluss auf die Intensität und die Breite der Spektrallinien. In [169] wird gezeigt, dass in saurer Umgebung die PL stufenweise vermindert wird (Abb. 8.1a). Die Nanoröhre wird dabei protoniert, was zur Annihilation der Exzitonen führt. Dieser Vorgang zeigt sich bei Zugabe einer Lauge reversibel. Auch die Anlagerung von Sauerstoff, z.T. durch die Laserbestrahlung begünstigt, erweist sich als effektiver Quenchingmechanismus [170].

Die Lösungsmittel, mit deren Hilfe KNR in Wasser gelöst werden, rufen neben Verbreiterungen und spektralen Verschiebungen der Emissionslinien auch Veränderungen in der Lebensdauer hervor [171, 172, 20]. Nicht zu vergessen sind auch die Substrate, auf denen die Nanoröhren lagern und wo durch eingeschlossene Ladungen die PL beeinflusst werden kann [173], oder deren dielektrische Eigenschaften, die direkt Einfluss auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch nehmen.

Trap states, dunkle Zustände, Phononen

Neben den „hellen“ Exzitonzuständen, die einen optisch erlaubten Übergang zum Grundzustand besitzen und damit Licht abstrahlen, existieren auch sogenannte *dark states*, für die ein solcher Übergang auf Grund von Auswahlregeln nicht erlaubt ist. Diese liegen energetisch um einige *meV* unterhalb der strahlenden Zustände [174] und Exzitonen in diesen Zuständen sind für die strahlende Rekombination verloren.

Unterhalb der natürlichen Zustände können auch durch Defekte in der Röhre oder Verunreinigungen sogenannte *Fallenzzustände*, *engl. trap states* erzeugt werden. Exzitonen werden in diesen gefangen, sind stark an diesem Defekt lokalisiert und können nicht mehr zur Strahlung beitragen (Abb. 8.1b). Temperaturabhängige Untersuchungen ergaben eine Aktivierungsenergie für diese Zustände von 170meV [166].

Der Übergang solcher dunklen oder Fallenzzustände in den Grundzustand ist durch Phononenprozesse möglich. Beschrieben ist zum Beispiel ein Multiphononzerfall,

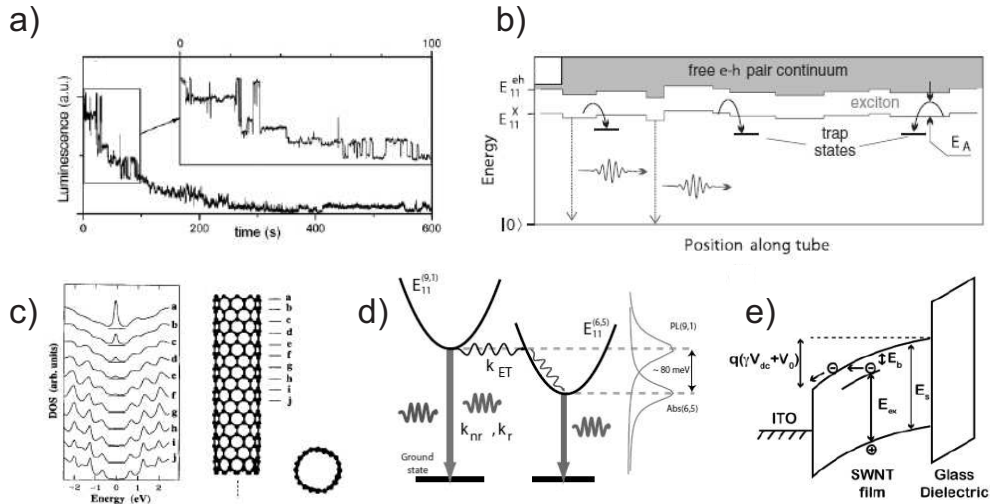


Abbildung 8.1: a) Stufenweises Quenchen der PL als Beispiel für den Einfluss der Umgebung der KNR (aus [169]). b) Die energetische Lage von Fallenzuständen unterhalb der eigentlichen Exzitonzustände (aus [166]). c) Die Änderung der Zustandsdichte zum Ende einer offenen Nanoröhre hin (aus [177]). d) Schematische Illustration des Förster-Transfers (aus [178]). e) Das Fowler-Nordheim-Tunneln als Zerfallsprozess eines Exzitons in einer vorgespannten KNR (aus [179]).

der durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung an die G-Mode der KNR unterstützt wird ($\hbar\omega \approx 200\text{meV}$). Für stark dotierte Nanoröhren ist auch ein Auger-ähnlicher Prozess möglich, der *phonon-assisted indirect exciton ionisation* (PAIEI) genannt wird [175, 176].

Strahlungslose Rekombination am Röhrenende

An den Enden von Kohlenstoffnanoröhren ändert sich die räumliche Struktur stark, da dort die Atome nicht mehr regelmäßig angeordnet sind. Es sind offene Enden möglich oder unterschiedlich geformte Abschlüsse der Enden. Dies hat direkten Einfluss auf die Zustandsdichte der Nanoröhre, die sich dort lokal ändert. Das genaue Erscheinungsbild hängt von der vorliegenden Struktur ab, aber im Fall von halbleitenden KNR kann die Zustandsdichte auch nahe der Fermienergie einen endlichen Wert oder sogar ein lokales Maximum annehmen. Die niedrigsten van Hove Singularitäten sind dagegen schwächer ausgeprägt [177, 180] (siehe als Beispiel Abb. 8.1c). Exzitonen-Transport kann bei Raumtemperatur als diffusiver Random-Walk beschrieben werden, die Diffusionslänge beträgt hier etwa 100nm . Exzitonen in diesem Abstand zum Ende einer KNR können dieses erreichen und rekombinieren dort strahlungslos wie in einer metallischen Nanoröhre [178].

ExzitONENTRANSFER IN BENACHBARTEN RÖHREN

Liegen die Nanoröhren in einem Bündel vor ist ein strahlungsloser Zerfallskanal möglich, bei dem Exzitonen aus einer Röhre mit großer Bandlücke in Röhren mit kleinerer Bandlücke oder in metallische Röhren transferiert werden [181, 182, 178] (Abb. 8.1d). Dieser Prozess, der Förster-Transfer genannt wird, ist viel schnell-

ler als die Relaxation durch Rekombination, so dass im Fall von benachbarten halbleitenden Nanoröhren die PL des Donators vermindert, die des Akzeptors dagegen verstärkt wird.

Der Exzitontransfer ist stark vom Abstand der beiden Nanoröhren abhängig und zeigt in [178] einen sehr starken Abfall binnen weniger Nanometer. Dort wurden zwei benachbarte KNR untersucht und der Transfer trat besonders stark an den Stellen auf, an denen die Röhren den geringsten Abstand zueinander besaßen.

8.1.2 Einfluss elektrischer Felder

Die Anwesenheit elektrischer Felder führt bei Kohlenstoffnanoröhren zu mehreren möglichen Effekten und sowohl Emissions- als auch Absorptionsspektren unterliegen ihrem Einfluss. Schwache elektrische Felder führen zu einer Änderung der Absorptionskoeffizienten oder einer Stark-Verschiebung und durch letztere ändern sich auch die Oszillatorstärken und die Übergangswellenlänge, in stärkeren Feldern können Exzitonen auch dissoziieren. Der größte Einfluss wird dabei für Felder parallel zur Nanoröhrenachse erwartet, da durch den geringen Durchmesser eine fast vollständige Aufhebung des Feldes senkrecht zur Achse stattfindet.

Die aus der Anwesenheit elektrischer Felder resultierenden Veränderungen für Absorptionsprozesse wurden in [183] für verschiedene Feldstärken und Röhrentypen berechnet. Man fand beispielsweise für Feldstärken von wenigen $V/\mu m$ eine Modulation der Absorptionskoeffizienten für Band-zu-Band Übergänge. Im Exzitonbild nahm der Absorptionskoeffizient endliche Werte im optisch eigentlich verbotenen Bereich zwischen Exzitonzustand und Bandkante an.

In Experimenten, bei denen ein KNR-Film einem elektrischen Feld ausgesetzt war, wurde übereinstimmend mit der Theorie die Modulation des Absorptionsspektrums gemessen [184].

Die Änderung der Exziton-Bindungsenergie oder *Stark-Verschiebung* lässt sich recht anschaulich erläutern. Das elektrische Feld \vec{F} führt zu einer kleinen räumlichen Trennung ($\vec{x}_e - \vec{x}_h$) von Elektron und Loch und damit zu einem Dipolmoment \vec{p} .

$$\vec{p} = \beta \vec{F} + \vec{p}_0 = e(\vec{x}_e - \vec{x}_h) + \vec{p}_0 \quad (8.5)$$

\vec{p}_0 ist das Dipolmoment ohne äußeres Feld, das durch die kleine räumliche Trennung von Elektron und Loch entsteht. β ist die Polarisierbarkeit des Exzitons, die ein Maß dafür ist, wie leicht die Teilchen voneinander getrennt werden können. Dieses Dipolmoment koppelt dann an das äußere elektrische Feld und die Stark-Verschiebung ergibt sich zu

$$\Delta E_{Stark} = -\vec{p} \cdot \vec{F} \quad (8.6)$$

Die Polarisation ist dem Feld entgegengesetzt und führt zu einer Verschiebung des Exziton-Übergangs zu niedrigeren Energien (= größere Übergangswellenlänge).

Gleichzeitig wird die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch teilweise abgeschirmt. Elektron und Loch befinden sich weiter voneinander entfernt

als ohne Feld, wodurch der Überlapp der Wellenfunktionen geringer ist. Von diesem ist wiederum die Übergangswahrscheinlichkeit für die Rekombination abhängig. Mit steigendem Feld sinkt mit dieser auch die Emissionsintensität.

Ist bei sehr starken Feldern der Abstand zwischen den Teilchen so groß, dass die Wellenfunktionen nicht mehr überlappen, ist keine Rekombination mehr möglich und das Exziton dissoziiert.

In [183] wurde auch die Änderung der Exziton-Bindungsenergie und die Dissoziationsrate für Exzitonen bestimmt.

Bei Einsetzen von Gl. (8.5) in Gl. (8.6) stellt man fest, dass die Bindungsenergie quadratisch mit dem Feld F ansteigt ($\Delta E_{Stark} \propto \frac{(edF)^2}{E_b}$), wobei die Änderung auch mit dem Durchmesser d der Röhren wächst. Für dünne Röhren mit einem Durchmesser $d \approx 1nm$ beträgt sie selbst bei einem Feld von $25V/\mu m$ nicht mehr als $10meV$.

Auch die Dissoziationsrate ist abhängig vom Röhrentyp und je dünner eine Röhre ist, desto höhere Felder sind notwendig, um eine Dissoziation herbeizuführen. Für Röhren mit $d = 1nm$ liegt das kritische Feld nach [183] bei rund $9V/\mu m$.

Das Verhalten der KNR-PL in Anwesenheit statischer elektrischer Felder zeigen *Naumov et. al.* in [185]. Mit steigendem Feld sinkt die PL und erreicht bei $10V/\mu m$ rund 20% ihrer Anfangsintensität. Der Verlauf wird mit

$$I = \frac{A}{\cosh(kF)} \quad (8.7)$$

angepasst. A ist die maximale Intensität ohne elektrisches Feld. Der sogenannte *Quenchingparameter* k beschreibt die Empfindlichkeit, mit der die Röhre auf das Feld reagiert, und ist ein Maß für die Effizienz des Quenchings. Diese ist auch von der Orientierung des Feldes relativ zur Nanoröhre abhängig und am größten für parallele Felder. Eine vollständige Dissoziation der Exzitonen tritt bis zu den beobachteten Feldstärken nicht auf, vielmehr wird das Quenchen durch eine Polarisierung der Exzitonwellenfunktion erklärt, die zu Änderungen der strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsraten führt.

Auch für Feldeffekttransistor(FET)-Anordnungen wurde der Einfluss elektrischer Felder untersucht. Dabei waren sowohl spektroskopische Untersuchungen [186] als auch Photostrommessungen [173, 179] Gegenstand des Interesses.

Absorption und Emission in [186] zeigen eine deutliche Abhängigkeit von einer transversalen Gatespannung $|V_g|$. Dabei ändert sich die Absorption nur um einen Faktor 2, während die Emission um mehr als eine Größenordnung sinkt.

In den Absorptionmessungen wurde außerdem eine Rotverschiebung des angeregten E_{33} -Übergangs von maximal $20meV$ festgestellt. Im Emissionsspektrum konnte auf Grund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses eine solche Verschiebung nicht nachgewiesen werden.

Durch die erhöhte Dotierung der KNR durch die Gatespannung wird die Coulomb-Wechselwirkung in der Röhre teilweise abgeschirmt, was zu einer Renormalisierung der Zustände und einer Änderung der Oszillatorstärken für E_{33} - und E_{11} -Übergänge führt. Durch diese (der Stark-Verschiebung ähnlichen) Effekte entstehen die Änderungen im Absorptionsspektrum.

Durch das gate-induzierte Füllen der Einteilchenbänder wird die strahlende Rekombination verringert und gleichzeitig die Rate für strahlungslose Prozesse erhöht, etwa den weiter oben bereits erwähnten PAIEI-Mechanismus [176]. Daher kommt es auch zum starken Quenchen des Emissionsspektrums.

In [179] wurde für die laserinduzierte Anregung der Elektronen ein Photostrom gemessen, ohne dass eine Vorspannung angelegt war. Das ist möglich, wenn Elektronen und Löcher während der Relaxationsphase (als quasi-freie Teilchen) die Kontaktelektroden erreichen können. Wird der Transistor vorgespannt ist auch ein Stromfluss für die Anregungsenergien messbar, die den Exzitonzuständen entsprechen, und dies bereits für relativ geringe Feldstärken von $0.17\text{V}/\mu\text{m}$. Dadurch ist aber keine Dissoziation der Exzitonen möglich. Als Begründung wird das sogenannte *Fowler-Nordheim-Tunneln* angeführt, bei dem das Exziton durch die von der Vorspannung hervorgerufene Verbiegung der Bänder in einem Tunnelprozess zerfallen kann (siehe Abb. 8.1e).

8.2 Photolumineszenzspektroskopie

Die Emissionsspektroskopie ist eine Messmethode, die ohne das betrachtete System zu stören vielfältige Informationen liefern kann. Die Position der Wellenlänge im Spektrum gibt Aufschluss über die energetische Lage der Zustände im System, ihre Intensität ist abhängig von der Besetzungsdichte des Ausgangsniveaus. Die physikalischen Grundlagen der Photolumineszenzspektroskopie wurden in Kapitel 2.3 und im vorhergehenden Abschnitt bereits skizziert. Elektronen werden durch Laserbestrahlung angeregt und bilden zusammen mit dem verbleibenden Loch ein Exziton. Die Ladungsträger relaxieren in einen gebundenen Zustand, rekombinieren und senden ein Photon aus, dessen Wellenlänge der Energie dieser Exzitonzustände entspricht. Deren Lage korrespondiert mit der Größe der Bandlücke, die wiederum ist umgekehrt proportional zum Radius der Röhre (siehe Gleichung (2.6)) und damit charakteristisch für die Nanoröhren-Spezies (Gleichung (2.3)). Durch die spektroskopische Detektion des Photolumineszenzlichtes kann eine KNR eindeutig charakterisiert werden, gleichzeitig erhält man Einblick in die energetischen Strukturen und Vorgänge in der Nanoröhre.

8.2.1 Proben

Für die Messungen wurden die Substrate mit Delay-Lines versehen, deren Wellenlängen je nach Probe zwischen 8 und $32\mu\text{m}$ variierten. Zwischen den IDTs wurden Marker-Arrays platziert und mit einem Koordinatensystem versehen. Dies erleichtert einerseits die Orientierung auf der Probe, da sich die Marker nur in den Schallpfaden befanden, und ermöglicht andererseits die nachträgliche Untersuchung in einem REM. Ein typisches Pattern ist in Abb. 8.2a skizziert. Die Quadrate kennzeichnen die Positionen der Arrays. Der Abstand der Markerkreuze betrug zwischen 10 und $20\mu\text{m}$.

Auch eine Anordnung wie in Abb. 8.2b wurde verwendet. Dabei stehen die IDTs senkrecht aufeinander und besitzen paarweise unterschiedliche Periodizitäten. Da-

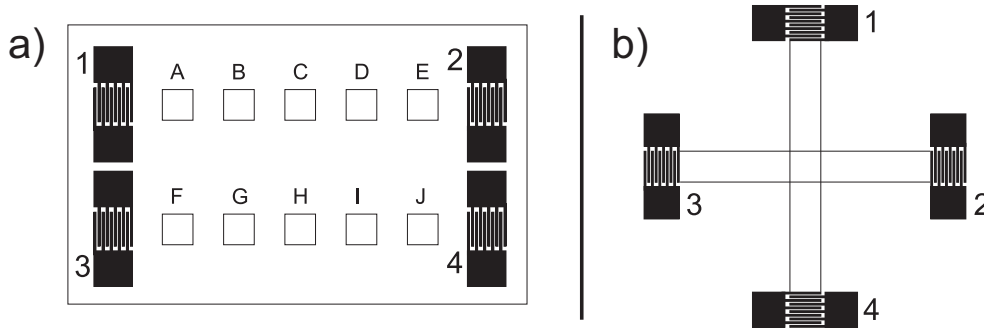


Abbildung 8.2: Zwei typische Anordnungen der IDTs auf den Proben für die PL-Messungen. Links sind zwei Delay-Lines dargestellt, die Quadrate symbolisieren die Marker-Arrays. Rechts sind die Delay-Lines senkrecht zueinander angeordnet. Damit können Richtungsabhängigkeiten oder bei unterschiedlichen Periodizitäten auch frequenzabhängige Untersuchungen durchgeführt werden.

mit sind zum einen richtungsabhängige Untersuchungen möglich, zusätzlich kann auch eine frequenzabhängige Messung durchgeführt werden.

Für die Untersuchungen wurden sowohl schwarzes $LiNbO_3$ als auch Quarz als Substrate verwendet. Ersteres bietet den Vorteil einer starken Oberflächenwellenanregung. Das HF-Signal wird effektiver eingekoppelt als bei Quarz, was bei gleicher Anregungsleistung und vergleichbaren IDTs zu höheren elektrischen Feldern auf dem Substrat führt.

Was die Abstrahlcharakteristik der Nanoröhren angeht, bietet dagegen Quarz Vorteile. Die Abstrahlung des Lumineszenzlichtes erfolgt auf Grund der unterschiedlichen Brechungsindizes von Substrat und umgebendem Medium nicht isotrop. Liegt die Röhre an Luft wird das Licht bevorzugt in das Substrat abgestrahlt. Dieser Anteil wiederum ist proportional zum Brechungsindex des Mediums ($\propto n^2$).

Der Brechungsindex n von $LiNbO_3$ beträgt 2.4, der von Quarz 1.5. Das bedeutet, dass der Verlust an Strahlung bei der Messung, die in der Draufsicht erfolgt, bei $LiNbO_3$ viel stärker ausgeprägt ist als bei Quarz. Quarz bietet durch die höhere Lichtausbeute ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis und damit höhere Messgenauigkeit. Daher wurde trotz der schlechteren SAW-Eigenschaften auch Quarz als mögliches Substrat in Betracht gezogen.

Auf den untersuchten Quarzproben konnte jedoch kein SAW-Einfluss auf die Photolumineszenz der Nanoröhren fest gestellt werden, so dass keine Messungen für dieses Substrat gezeigt werden.

Die verwendeten Nanoröhren stammen von M. Hersam (Northwestern University, Evanston, Illinois). Dort wurde eine Methode zur Herstellung von KNR entwickelt, die eine stark erhöhte Konzentration der Röhren mit den Indizes (6,5), (6,4) und (9,1) aufweisen. Die Nanoröhren wurden durch DNA-Ummantelung oder Zugabe von Sodiumcholat wasserlöslich gemacht [187, 188, 189].

Für die Messungen brachte man einen Tropfen der Lösung ($\approx 1\mu L$) auf das Substrat und ließ die Suspension trocknen. Dadurch wurden die KNR in zufälliger Orientierung auf der Oberfläche verteilt und bildeten auch Netzwerke und Klumpen umgeben von Lösungsmittelresten. Die Röhren waren zumeist zwischen $200nm$ und $1\mu m$ lang.

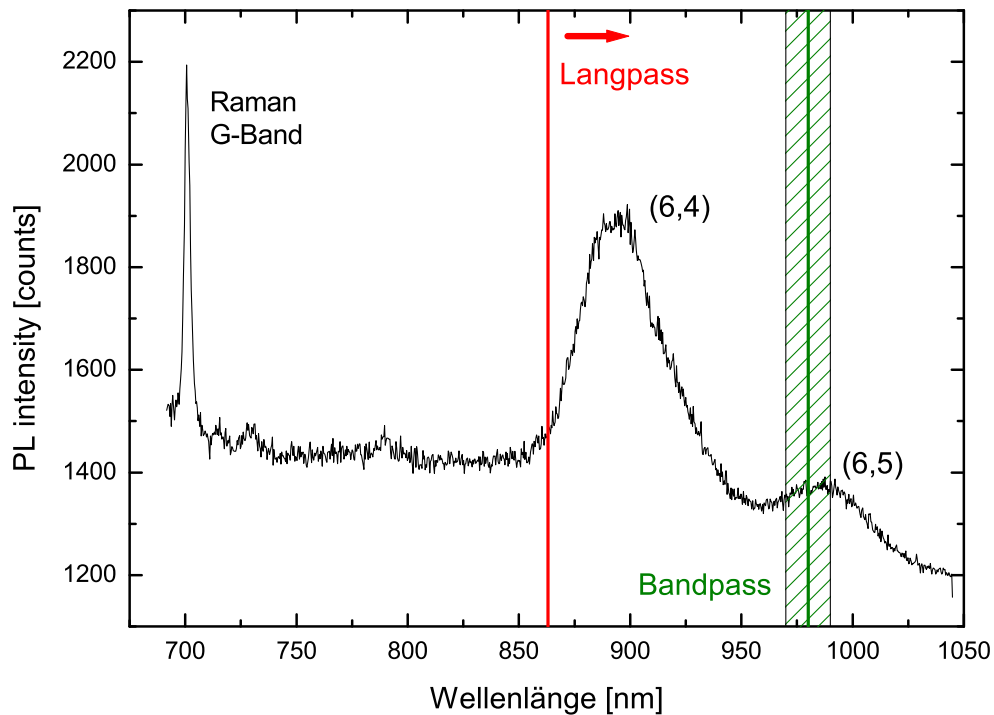


Abbildung 8.3: Wellenlängen aufgelöste Messung eines typischen PL-Spektrums nach Anregung bei 633nm . Links sieht man die G-Raman-Bande, die beiden Signale rechts gehören zu unterschiedlichen KNR-Sorten, (6,4) und (6,5). Ebenfalls eingezeichnet ist die Position des Langpassfilters für die APD.

8.2.2 Messaufbau

Die Anregung erfolgte mit Lasern der Wellenlängen $\lambda = 633\text{nm}$, $\lambda = 593\text{nm}$ und $\lambda = 565\text{nm}$, wobei der letzte den Übergang E_{22} von (6,5)-Röhren resonant anregt.

Zur Detektion wurden zwei *Avalanche Photodioden* (APD) und ein Spektrometer für wellenlängen aufgelöste Messungen verwendet. Dabei wurde das störende Licht der Laser durch Langpassfilter ausgeblendet.

Die APD integrieren das gesamte Licht in einem Wellenlängenbereich von 400 bis ca. 1020nm und können dieses auf einer Fläche von $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ mit einer Positionsgenauigkeit $< 20\text{nm}$ detektieren. Detaillierte spektrale Information geht dabei verloren. Dabei werden im Normalfall neben dem PL-Signal der KNR auch Lumineszenzlicht des Substrates, Raman-Banden der Nanoröhren und andere Untergrundstrahlung aufgenommen. Befinden sich mehrere Nanoröhren nah beieinander überlagern sich die PL-Signale der einzelnen Röhren und eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten KNR-Spezies ist in der APD-Messung nicht mehr möglich.

Geeignete Lang- und Bandpassfilter ermöglichen die Unterdrückung unerwünschten Lichts von Untergrund und Raman-Banden. Verwendet wurde beispielsweise ein Langpassfilter mit einer Kantenwellenlänge von $\lambda = 863\text{nm}$, dessen Position auch in Abb. 8.3 eingezeichnet ist. Dadurch wurde nur Licht der in starker Konzentration vorhandenen Nanoröhrenspezies (6,4) und (6,5) detektiert. Ein Bandpassfilter mit Zentralwellenlänge $\lambda = 980\text{nm}$ lässt nur das Licht von (6,5)-

KNR passieren und wird speziell in Kombination mit der resonanten Anregung dieser Röhrensorte eingesetzt.

Die Charakterisierung einzelner KNR-Sorten ist durch die wellenlängenaufgelöste Messung des Spektrometers möglich. Eine solche Aufnahme zeigt die Abb. 8.3. Hier wurde das Lumineszenzsignal einer KNR-Ansammlung aufgenommen, wie an den PL-Peaks der beiden verschiedenen KNR-Sorten (6,4) und (6,5) zu erkennen ist. Links erkennt man den scharfen Peak einer Raman-Bande.

8.2.3 Vorgehensweise bei den Messungen

Die APD wurden in zwei unterschiedlichen Modi verwendet. Die orts aufgelöste Messung zeigt die Verteilung der Intensität von Lumineszenzlicht auf der Oberfläche eines Substrates und liefert erste Hinweise auf das Vorhandensein von Kohlenstoffnanoröhren. Das Spektrometer liefert dann für jeden Pixel des 2D-Bildes ein Spektrum, in dem die Röhren dann identifiziert werden können.

Die zweite Variante ist die zeitaufgelöste Messung der PL in einem Bildpunkt durch Auslesen der gesamten von der APD detektierten Intensität. Daraus gewinnt man Information über die zeitliche Entwicklung der PL unter Einfluss einer SAW.

Energie aufgelöste Messungen sind mit dem Spektrometer möglich und durch die Aufnahme von mehreren Spektren hintereinander an einem Messpunkt auf der Probe wird auch hier die zeitliche Veränderung der Spektren in Anwesenheit einer SAW verdeutlicht. Dabei wurde zunächst ein Referenzspektrum ohne aktivierte SAW aufgenommen. Diese Referenz wurde sofort von den Spektren der eigentlichen Messung abgezogen. Die Differenz zeigt sofort mögliche durch die SAW hervorgerufene Änderungen an der PL, wobei mögliche störende Hintergrundstrahlung durch das Referenzspektrum bereits eliminiert ist.

Ein Einfluss auf die KNR-PL wird durch das die Oberflächenwelle begleitende elektrische Feld erwartet, auch Transportprozesse sind denkbar. Daher sollte ein wie auch immer gearteter Einfluss von der Amplitude der Welle abhängen und nur dann auftreten, wenn ein HF-Signal mit der Resonanzfrequenz der IDTs anliegt. Für die Messungen wurde daher zumeist die Photolumineszenz der Nanoröhren abhängig von diesen Parametern aufgenommen und auf die Anfangsintensität normiert, um die relative Änderung der PL sichtbar zu machen.

Bei der Bestrahlung durch den Laser tritt häufig ein Bleich-Effekt auf, bei dem die angeregten KNR fotochemischen Prozessen unterliegen, die jede weitere Photolumineszenz unterbinden. Mit der Zeit sinkt dann die PL exponentiell ab und die Röhre kann im Fall hoher Anregungsintensitäten innerhalb von wenigen Sekunden aufhören zu lumineszieren. Dieser Effekt kann einen eventuellen Einfluss der SAW überlagern und muss davon separiert werden.

8.3 Ortsaufgelöste APD-Messungen

Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert bilden die ortsaufgelösten APD-Messungen den ersten Schritt, um das Vorhandensein von Lumineszenzlicht zu überprüfen. Durch eine im Folgenden *Linescan* genannte Variante der Messung ist es möglich Zeit- und Ortsauflösung zu kombinieren und den Einfluss der SAW visuell sehr schön zu demonstrieren.

Dabei wird das PL-Signal über eine Pixelzeile repetitiv aufgenommen, was in der Aneinanderreihung eine 2D-Darstellung mit Orts- und Zeitkoordinate ergibt (siehe Abb. 8.4b). Die Zeitauflösung hängt dabei neben der Belichtungszeit auch von der Länge der detektierten Strecke ab und liegt bei wenigen Sekunden.

Der Scanpfad ist in Abb. 8.4b entlang der x-Achse aufgetragen, die y-Achse entspricht der Zeitachse. Über den Ort ist eine Variation der PL-Intensität zu erkennen. Dabei wurden zunächst die hellen Stelle in der linken Hälfte als Ansammlung von Nanoröhren und die dunklen Bereiche als Hintergrund angenommen. Die Laserwellenlänge war in diesem Fall 593nm , detektiert wurde durch den Langpassfilter. Der genutzte IDT auf dieser Probe (PL06) besaß eine Resonanzfrequenz von 385.6MHz .

Ist eine SAW angeregt, so wird weniger Lumineszenzlicht detektiert, was in der Abbildung auch durch die dunklere Einfärbung in der Farbskala deutlich gemacht wird. Die Intensität sinkt außerdem mit der Zeit durch das Bleichen. Es zeigt sich, dass nicht nur der helle Fleck auf die SAW reagiert, sondern der gesamte Untergrund den gleichen relativen Helligkeitsschwankungen unterliegt.

Daher muss verifiziert werden, dass die Verminderung auch wirklich auf die SAW zurückzuführen ist. Eine thermisch bedingte Ausdehnung des Materials auf Grund der an den IDTs dissipierten Leistung ist denkbar. Dadurch würde die Oberfläche aus dem Fokus des zur Messung verwendeten Mikroskops wandern und die detektierte Lichtmenge sinken.

Damit einher ginge allerdings auch eine Verbreiterung der PL-Signale über den Ort, wie sie in Abb. 8.4a entsprechend der in b eingezeichneten Schnitte gezeigt sind. Der Übersichtlichkeit wegen sind sie versetzt aufgetragen. Eine Verbreiterung durch die SAW ist dabei nicht zu erkennen.

Andererseits ist es auch vorstellbar, dass durch die SAW die Lumineszenzei-

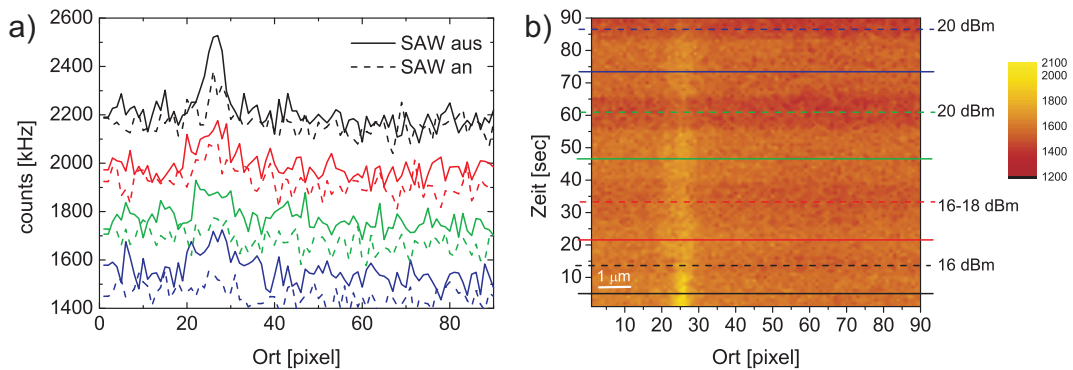


Abbildung 8.4: a) Ein Linescan, bei dem die SAW mit unterschiedlichen Leistungen abwechselnd an- und ausgeschaltet wurde. b) Die PL über den Ort entsprechend der Schnitte im Linescan aufgetragen.

enschaften des Substrats oder eventuell vorhandener Lösungsmittelrückstände ebenso verändert werden. Um dies zu überprüfen, wurde die Messung ohne den Langpassfilter wiederholt. Der Anteil der KNR-PL an so detektierten Licht ist verschwindend gering. Wenn nur dieser Anteil beeinflusst wird, ändert die SAW die gemessene Gesamtstrahlung kaum und tatsächlich wurde bis zu einer Leistung von 22dBm keinerlei Veränderung in der detektierten Intensität beobachtet. Eine nachträgliche Untersuchung der Probe unter dem Rasterelektronenmikroskop liefert die Erklärung. Ein Großteil der Probe ist recht gleichmäßig von Röhren bedeckt, die den „Untergrund“ bilden und ebenfalls die Helligkeitsschwankungen zeigen (siehe auch Abb. 8.10). Die hellen Flecken sind Ansammlungen von Nanoröhren, die dementsprechend heller leuchten.

Durch eine Integration des PL-Signals über den Ort kann bereits eine zeit- und damit leistungsabhängige Messung der PL dargestellt werden. Allerdings beträgt die Zeitauflösung wie erwähnt mehrere Sekunden. Daher wurde für die nachfolgenden Messungen die schnellere Variante der rein zeitaufgelösten PL-Detektion angewandt.

8.4 Die PL-Intensität in Abhängigkeit von Frequenz und SAW-Amplitude

8.4.1 Frequenzabhängigkeit und Polarisierung

Für diese und die in den nachfolgenden Abschnitten gezeigten Messungen wurde für die Anregung der Nanoröhren der 565nm -Laser verwendet und das detektierte Licht mit einem Bandpassfilter mit $\lambda_z = 980\text{nm}$ begrenzt. Durch den Laser wird der E_{22} -Übergang von (6,5)-Nanoröhren resonant angeregt und mit dem Bandpassfilter ausschließlich die PL dieser Röhrensorte detektiert. Die Röhren sind mit DNA-Umwicklung wasserlöslich gemacht.

Die verwendeten IDTs besitzen eine Wellenlänge von $\lambda = 8.5\mu\text{m}$ und eine Resonanzfrequenz von $f = 454\text{MHz}$. Die PL wurde durchgehend detektiert und die SAW abwechselnd aktiviert und deaktiviert. Dabei wurde bei einer Anregungsleistung von 22dBm sukzessive die Anregungsfrequenz variiert. Das Verhältnis der Intensitäten mit und ohne SAW bildet die normierte Intensität $I = \frac{I_{\text{SAW an}}}{I_{\text{SAW aus}}}$, die alle Messungen unabhängig von ihren absoluten Intensitäten untereinander vergleichbar macht.

Das Ergebnis für die Frequenzvariation zeigt Abb. 8.5. Dabei wurde das Quenching auch für verschiedene Polarisationsrichtungen des Laserlichtes betrachtet. Für die schwarzen Punkte im Bild war das Laserlicht entlang der Ausbreitungsrichtung der SAW polarisiert, für die roten Punkte senkrecht dazu. Da die Orientierung der KNR auf der Probe völlig zufällig ist, kann davon ausgegangen werden, dass für beide Polarisationsrichtungen etwa die gleiche Menge Röhren angeregt wird.

Beide Kurven haben ihr Minimum bei der Resonanzfrequenz des IDTs, was die SAW als Ursache für das Quenching noch einmal verdeutlicht. Allein die Stärke

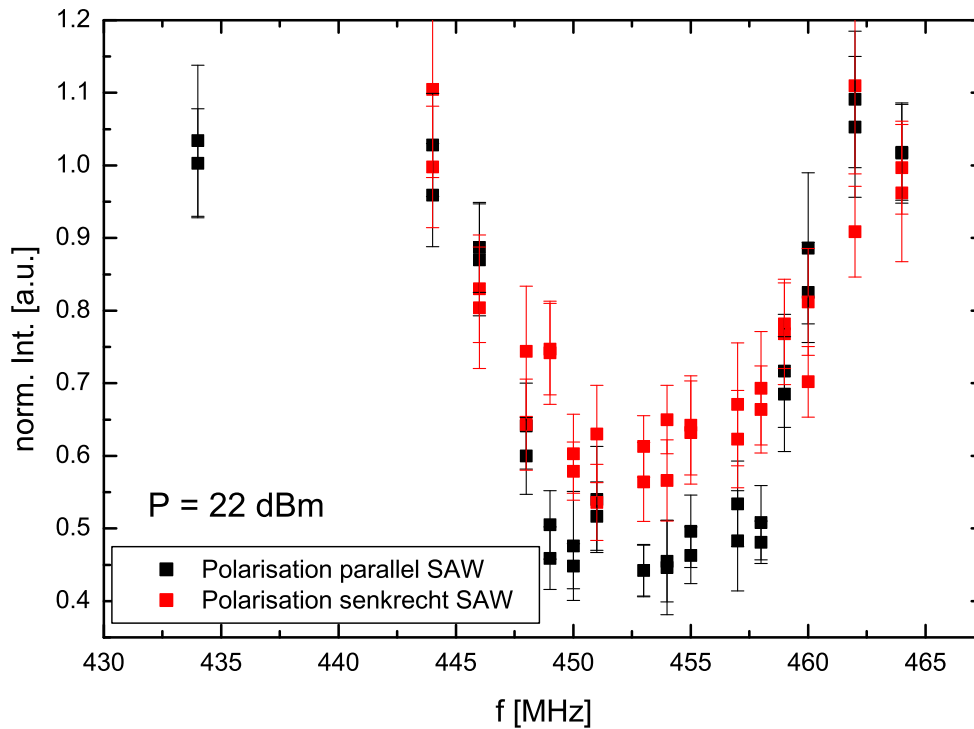


Abbildung 8.5: Das Quenching ist für die Resonanzfrequenz des IDT maximal. Es sind hier die Messungen sowohl für parallel (schwarz) als auch senkrecht (rot) zur SAW-Ausbreitungsrichtung polarisiertes Laserlicht eingetragen.

des Quenchings ist bei der parallel polarisierten Anregung stärker. Das Verhältnis der Intensitäten mit und ohne SAW-Einfluss beträgt hier etwa 0.45, im Falle senkrechter Polarisierung dagegen 0.55.

Wichtig ist nun: Ist die Polarisation des Lasers senkrecht zur SAW-Ausbreitung ausgerichtet, werden hauptsächlich KNR angeregt, die ebenfalls in diese Richtung orientiert sind. Auf diese Röhren hat aber das die SAW begleitende longitudinale Feld einen weniger starken Einfluss, so dass die PL-Reduzierung weniger stark ausgeprägt ist.

Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass das elektrische Feld der SAW für die Reduktion der Photolumineszenz verantwortlich ist.

Die Durchlässigkeit des Polarisationsfilters variiert mit der (einstellbaren) Polarisationsrichtung, wodurch sich auch die Anregungsleistung ändert. Dies hat zunächst jedoch keine wesentlichen Auswirkungen auf die Unterdrückung der PL. In mehreren Messungen auch auf anderen Proben zeigte sich, dass die relative Änderung der PL unempfindlich gegenüber der Filterstellung ist und alleine die relative Lage der Röhren zur Laufrichtung der Welle ausschlaggebend ist.

8.4.2 Amplitudenabhängigkeit

Die IDTs befinden sich auf der eben beschriebenen Probe, sind aber senkrecht zu den IDTs im letzten Abschnitt ausgerichtet (Abb. 8.2b) und haben eine Resonanzfrequenz von 110.8 MHz . Die Abbildung zeigt das normierte Lumineszenzlicht aufgetragen über die Zeit. Auch hier wurde in regelmäßigen Abständen die

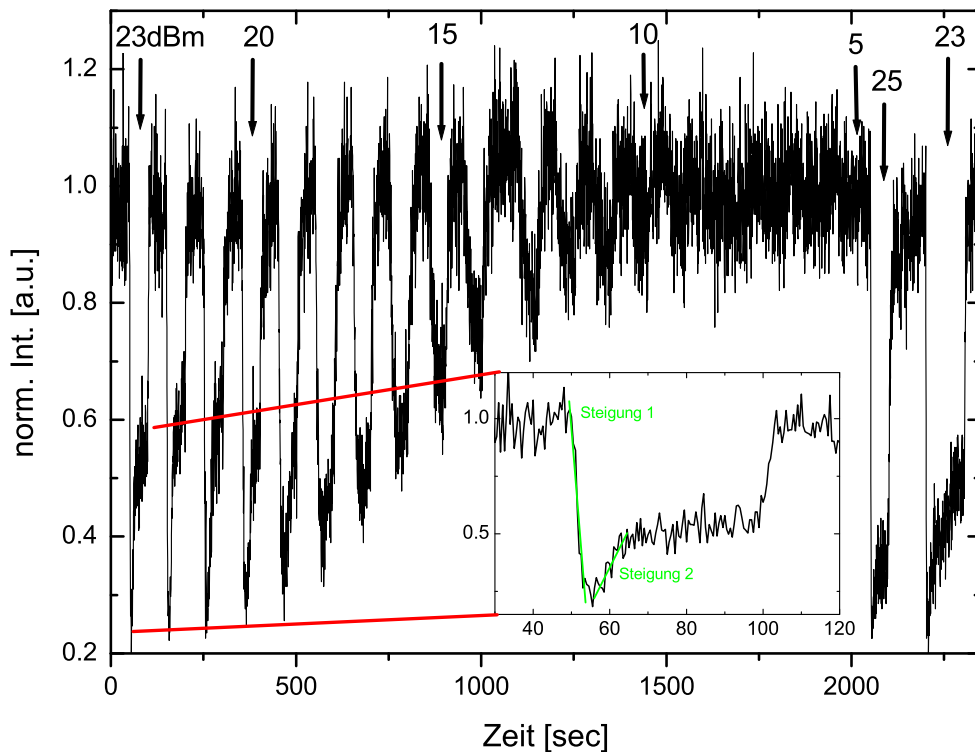


Abbildung 8.6: Die Photolumineszenz ist abhängig von der Leistung der SAW. Die Frequenz des IDT betrug 110.8 MHz . Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des ersten Quenchingprozesses. Der starke Abfall der PL beim Anschaltvorgang wird als „Steigung 1“ definiert, der folgende Anstieg als „Steigung 2“.

SAW aktiviert und die PL sank je nach Eingangsleistung bis auf 20% des Anfangswertes ab. Sukzessive wurde die eingekoppelte Leistung dabei vermindert. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des ersten Quenchingvorgangs mit charakteristischen Strukturen für den zeitlichen Verlauf der PL in Anwesenheit der SAW. Nach dem Einschalten der SAW ($t = 50\text{ sec}$) sinkt die PL stark bis zu ihrem Minimalwert ab (= Steigung 1), um danach wieder anzusteigen (= Steigung 2) und einen konstanten Wert zu erreichen. Beim Ausschalten der SAW ($t = 100\text{ sec}$) findet ein scharfer Anstieg der PL bis zu ihrem ursprünglichen Wert statt.

Ein Beispiel für die Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Amplitude der Oberflächenwelle zeigt die Abb. 8.6. Die Form des zeitlichen Verlaufs ändert sich mit sinkender Leistung. Dies wird in Abb. 8.7a veranschaulicht. Einige der Quenchingvorgänge für unterschiedliche Leistungen sind hier zum Vergleich (versetzt) aufgetragen und auf den Einschaltzeitpunkt der SAW normiert. Der scharfe Abfall beim Einschalten der SAW wird mit sinkender Leistung weniger steil und das lokale Minimum am Anfang ist immer weniger ausgeprägt und verschwindet schließlich mit sinkender Leistung. Gleichzeitig wird auch die Steigung 2 zum Gleichgewichtszustand flacher. Aber selbst ohne das lokale Minimum sinkt die PL nicht sofort auf einen festen Wert ab, sondern erreicht auch dann erst nach einiger Zeit einen konstanten Wert. In Abb. 8.7b sind die Steigungen als Funktion der Leistung gezeigt und es ist klar ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Eine Ausnahme bilden die eingekreisten Punkte, die aus den beiden letzten Quen-

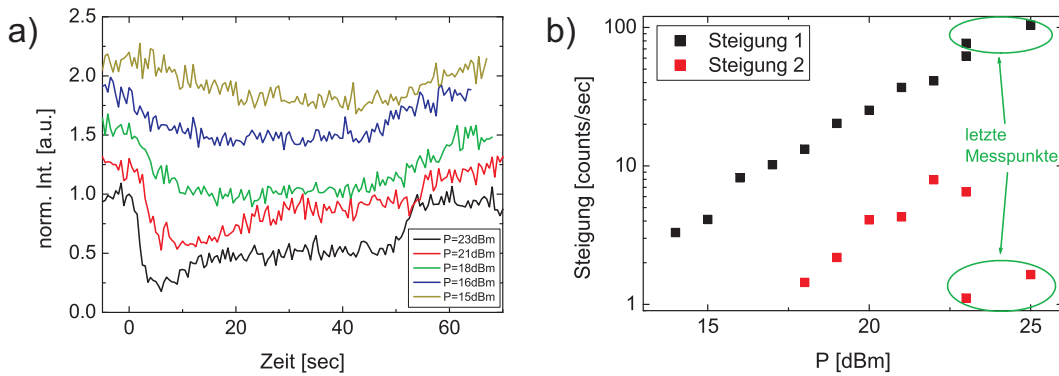


Abbildung 8.7: a) Zeitlicher Verlauf des PL-Quenching für verschiedene SAW-Amplituden. Der besseren Übersicht wegen sind die Kurven versetzt aufgezeichnet. b) Die Steigungen des lokalen Minimums als Funktion der eingekoppelten Leistung. Die jeweils eingekreisten Punkte wurden aus den Quenchingvorgängen am Ende der Leistungsreihe in Abb. 8.6 ermittelt.

chingvorgängen in Abb. 8.6 bestimmt wurden. Hier wurden am Ende der Messreihe noch einmal sehr hohe HF-Leistungen angelegt und es zeigt sich, dass die Form der lokalen Minima zum Teil auch von der Vorgeschichte der Probe abhängig sind. Während die beiden Punkte für Steigung 1 gut zu den übrigen Punkten passen, ist Steigung 2 für die letzten beiden Minima deutlich kleiner als für den Rest der Punkte. Nichtsdestotrotz deutet sich auch hier die Linearität in der Leistung wieder an. Der Relaxationsvorgang verläuft für diese beiden Quenchingvorgänge flacher, als es noch zu Beginn der Messung bei vergleichbaren Amplituden der Fall war, jedoch bleibt der so erreichte konstante Wert der PL gleich. Für den Einfluss der Oberflächenwelle auf die Photolumineszenz der Nanoröhren spielt demzufolge nicht nur die Amplitude der Welle eine Rolle, auch die „Vorgeschichte“ des Systems ist für das PL-Quenching relevant.

Die Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren ist stark von der Umgebung abhängig, in der sich diese befinden (siehe Kap. 8.1.1). Eine Abhängigkeit von der „Vorgeschichte“ der Messung, auf die die oben gezeigten Resultate hindeuten, könnte dadurch zu erklären sein, dass die Oberflächenwelle die Umgebung in der Nähe der KNR ändert.

Um diese Abhängigkeit genauer zu untersuchen, wurde die HF-Leistung auf- und absteigend schrittweise verändert ohne jedoch - wie in den vorangegangenen Messungen - die SAW dazwischen abzuschalten, was dem System die Möglichkeit zur Rückkehr in den Ursprungszustand einräumen würde. Der Verlauf der normierten Intensität ist in Abb. 8.8 dargestellt.

Gestartet wurde die Messreihe bei einer HF-Amplitude von 8dBm . Daraufhin wurde die Leistung alle 50sec um 1dB bis zum Endwert von 23dBm erhöht. Diese Serie ist in Abb. 8.8 in schwarzen Punkten dargestellt. Nun wurde die Leistung in gleicher Weise wieder zurückgefahren (rote Punkte) und schließlich die aufsteigende Messung noch einmal wiederholt (blaue Punkte).

In der Auftragung ist deutlich ein hystereseartiger Verlauf der normierten Intensität zu erkennen. Verläuft die Leistungsänderung von großen zu kleinen Amplitu-

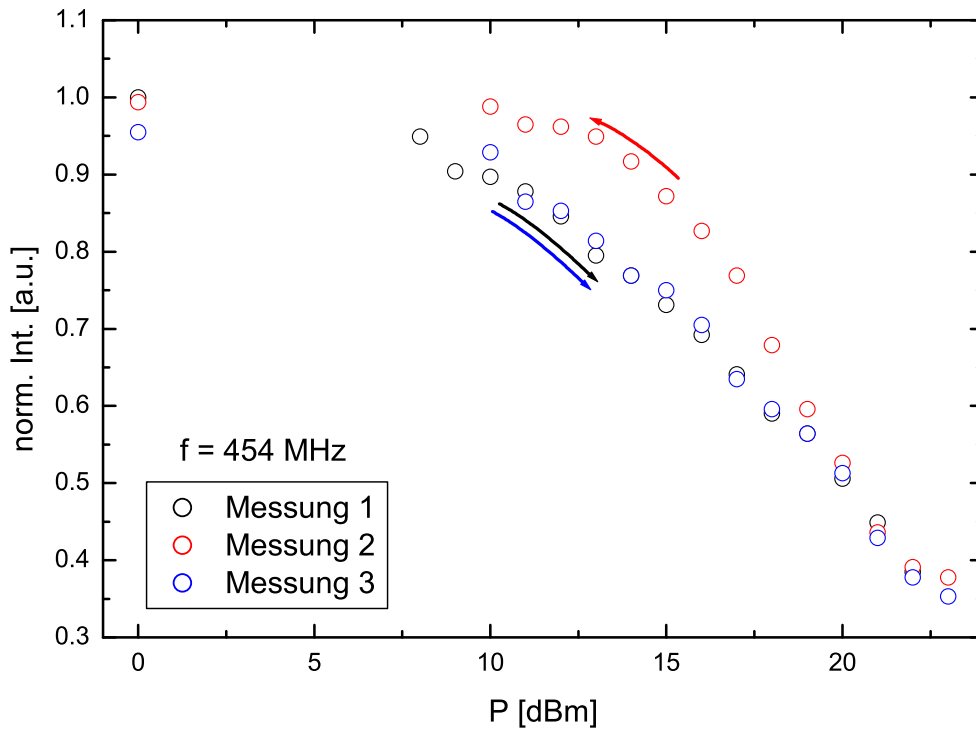


Abbildung 8.8: Für diese Messung wurde die HF-Leistung zunächst in 1dBm-Schritten von 8dBm auf 23dBm erhöht (schwarze Punkte). Danach folgte eine Reduzierung auf 10dBm (rote Punkte) und ein weiteres Hochfahren bis 23dBm (blau)

den hin ist die Lumineszenz deutlich höher, als in der umgekehrten Richtung. Das ist auch konform mit den oben besprochenen Experimenten. Diese Messungen zeigen deutlich, dass die Photolumineszenz maßgeblich von den vorhergehenden Randbedingungen abhängt.

8.4.3 Interpretation

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Quenchingvorgänge wie in Abb. 8.6 gezeigt, so scheint dieser von zwei unterschiedlichen Effekten her zu rühren. Zum einen wird das PL-Licht anfangs sehr stark und unmittelbar reduziert, danach erfolgt eine Relaxation die auf einer Zeitskala von mehreren Sekunden stattfindet. Die elektrischen Felder der SAW sind dabei zumeist als statisch zu betrachten, da die SAW um Größenordnungen langsamer ist, als die in den KNR stattfindenden Prozesse.

Eine vollständige Dissoziation der Exzitonen ist dabei auszuschließen. Die möglichen elektrischen Felder der auf den Proben angeregten SAWs sind bei weitem zu klein, um eine Trennung von Elektron und Loch herbeizuführen. Nach [183] sind dazu Feldstärken von mehr als $9V/\mu m$ notwendig. Abschätzungen der SAW-Feldstärken für die in Abb. 8.5 und 8.6 dargestellten Messungen ergeben maximal $F_{SAW} = 4.2V/\mu m$, wobei das außerdem nur eine Obergrenze darstellt, da dabei von einer idealen Einkopplung des HF-Signals in den Kristall ausgegangen wird. In der Realität wird die vom HF-Generator ausgehende Leistung durch Reflexio-

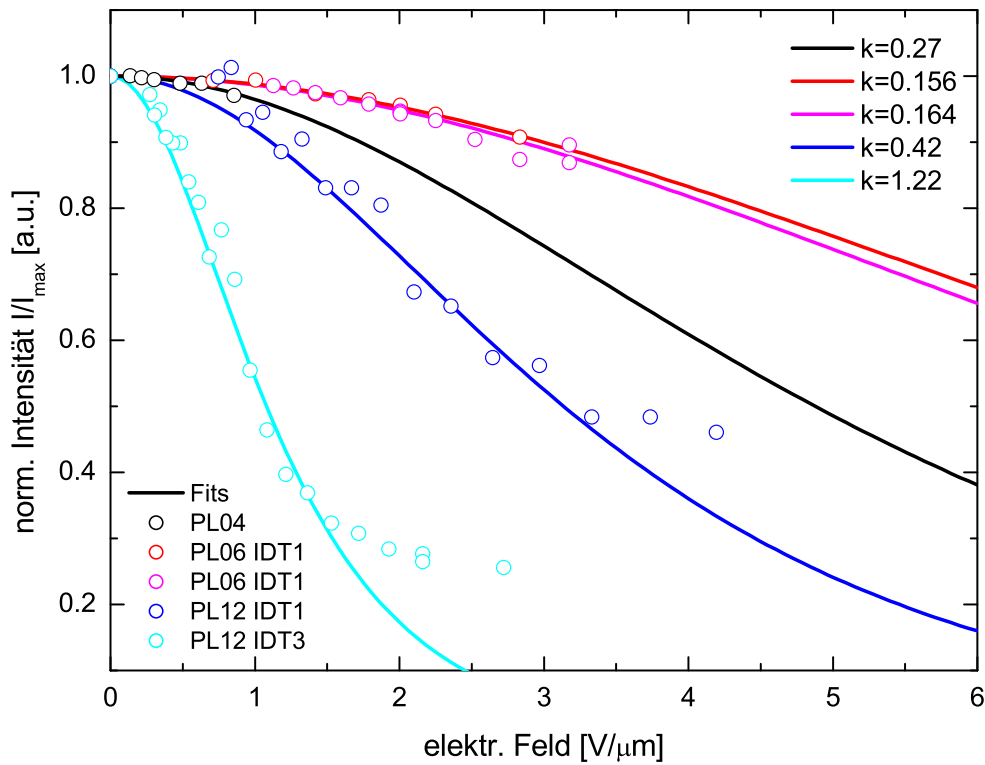


Abbildung 8.9: Hier sind die normierten Intensitäten in Abhängigkeit vom elektrischen Feld für mehrere durchgeführte Messungen zusammengefasst (Punkte). Die Linien sind die Anpassungen die nach Gl. (8.7) durchgeführt wurden. Die entsprechenden Quenchingkoeffizienten sind ebenfalls aufgelistet. Die Messungen unterscheiden sich stark hinsichtlich der verwendeten Messkonfiguration.

nen an Kabelverbindungen o.ä. und mangelnde Impedanzanpassung des Transducers vermindert.

Die Separation von eindimensionalen Systemen in dynamische Quantenpunkte, wie sie auch in Kap. 4.5 beschrieben wurde, könnte auch zur räumlichen Trennung der Elektronen und Löcher und damit zur Unterdrückung der PL führen. Dies wurde auch schon in andere Materialsystemen gezeigt, aber dieser Mechanismus ist auf den vorliegenden Proben ebenfalls nicht möglich. Die Gründe sind die gleichen, die in Kap. 7 angeführt wurden, und der Probengeometrie geschuldet. Die Wellenlängen sind zu groß um in den kurzen ($< 1\mu m$) KNR kleinere Quantenpunkte zu erzeugen.

In Abschnitt 8.1.2 wurde Gl. (8.7) eingeführt, mit der in [185] die normiert Intensität als Funktion eines elektrischen Feldes angepasst wurde. Dies wurde auch für die vorliegenden Messungen durchgeführt, wobei die Maximalintensität A entsprechend der Normierung gleich 1 gesetzt wurde. Eine Zusammenstellung mehrerer Messungen für jeweils unterschiedliche Konfigurationen des experimentellen Aufbaus zeigt Abb. 8.9. Dort stellen die Punkte die Messungen dar und die Linien die zugehörigen Anpassungen. Zusätzlich sind die Quenchingparameter k für jede Kurve aufgelistet.

Für die schwarze Kurve (Probe PL04) wurde zur Anregung ein Laser mit $\lambda = 633nm$ verwendet, der durch einen Graufilter OD06 abgeschwächt wurde. Die

Wellenlänge der SAW war $\lambda_{IDT} = 30\mu m$ und die Detektion erfolgte über den in Kap. 8.2 erwähnten Langpassfilter. Der dabei verwendete HF-Generator erbrachte außerdem eine Maximalleistung von nur $16dBm$, während für alle anderen Messungen ein leistungsfähigeres Gerät zur Verfügung stand. Die Kurven in rot und magenta stammen von Probe PL06 und die Anregungswellenlänge war hier $\lambda = 594nm$. Auch hier wurden Graufilter verwendet, nämlich OD03 (rot) und wiederum OD06 (magenta), und ebenfalls mit dem Langpassfilter detektiert. Die übrigen beiden gezeigten Messungen wurden auf Probe PL12 durchgeführt, wobei hier die Anregung durch den $565nm$ -Laser und resonant mit dem Übergang E_{22} geschah. Probe PL12 besitzt senkrecht zueinander stehende Delay-Lines, so dass für die Messung des SAW-Einflusses der jeweiligen Delay-Line die Polarisation des Laserlichts, die parallel zum Schallpfad erfolgen muss, mittels eines entsprechenden Polarisationsfilters gedreht wurde. Die Transparenz des Filters ist für die beiden Polarisationsrichtungen 0° und 90° unterschiedlich, so dass auch die Anregungsleistung für beide Stellungen nicht identisch war. Für die blaue Kurve war die SAW-Wellenlänge $8.5\mu m$ und der Polarisationswinkel 0° , was der höheren Transparenz entspricht. Bei der cyanfarbenen Kurve wurde ein IDT mit $\lambda_{IDT} = 32\mu m$ verwendet und die Polarisationsrichtung auf 90° rotiert. Der detektierte Wellenlängenbereich wurde in diesem Fall durch einen Bandpass (s.o.) begrenzt.

Der Verlauf der normierten Intensität lässt sich für die meisten Punkte gut mit der Formel (8.7) anpassen. Die Ausnahme bilden die Punkte der Probe PL12, wo die Messung bei hohen Feldern deutlich abweicht (darauf wird später noch eingegangen). Dennoch kann man der Argumentation in [185] folgen und von einer Polarisierung der Exzitonen ausgehen. Die damit einhergehende räumliche Trennung von Elektron und Loch verringert den Überlapp der Wellenfunktionen der beiden Teilchen. Die Rate des strahlenden Übergangs ist jedoch proportional zum Überlappintegral dieser Wellenfunktionen und nimmt somit ab. Mit der Stärke des elektrischen Feldes nimmt die Polarisation zu und damit auch die Lebensdauer der Exzitonen, da sie nicht mehr so schnell strahlend rekombinieren. Das bedeutet wiederum, dass die viel schnelleren nichtstrahlenden Rekombinationsmechanismen ein höheres Gewicht bekommen, da die Exzitonen mehr Zeit haben, diesen Kanal zur Deaktivierung zu nutzen. Dementsprechend nimmt so die Lumineszenz ab und das umso stärker, je höher das elektrische Feld ist. Dieser Prozess beginnt außerdem unmittelbar beim Einschalten der SAW und ist somit auch für den schnellen Abfall der Photolumineszenz am Beginn eines Quenchingvorganges verantwortlich. Der Effekt ist mit stärkeren Feldern umso ausgeprägter und daher ist auch der Verlauf von Steigung 1 proportional zum E-Feld und, da es sich um einen intrinsischen Vorgang der Nanoröhre handelt, auch nicht von einer „Vorgeschichte“ abhängig.

Zusammenfassend kann man den Einfluss der SAW (bzw. ihres elektrischen Feldes) so beschreiben, dass sie die Rate der strahlenden Rekombination erniedrigt und gleichzeitig die Rate für nichtstrahlende Rekombination erhöht.

Damit ist jedoch der Relaxationsvorgang, der dem steilen Abfall folgt, noch nicht geklärt. Die Erhöhung der normierten Intensität, wie sie in Abb. 8.6 und

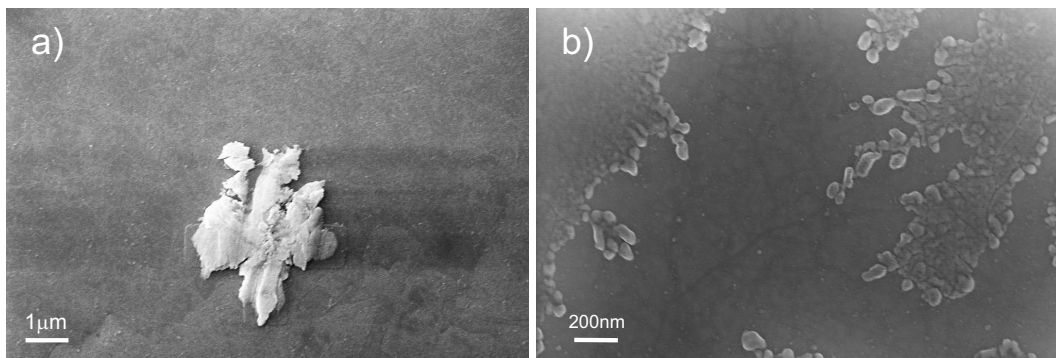


Abbildung 8.10: a) Der Untergrund der Probe ist sehr dicht mit KNR bedeckt. In der Mitte ist ein stark verschmutztes Markerkreuz zu sehen. b) Teilweise in DNA-Lösungsmittelüberreste eingebettete KNR.

8.7 für hohe Amplituden stattfindet, bedeutet, dass wieder vermehrt Exzitonen strahlend rekombinieren. Das ist entweder möglich, wenn die entsprechende Rate angehoben wird oder strahlungslose Prozesse an Wirkung verlieren und dies wieder in Zusammenhang mit der SAW passiert.

Eine plötzliche Umkehr der eben beschriebenen Verminderung der Rate für strahlende Rekombination ist nicht zu erwarten, also müssen die Annihilationsprozesse für Exzitonen (siehe Kap. 8.1.1) genauer untersucht werden.

Exzitonen gehen der Nanoröhre an Rekombinationszentren, am Röhrenende oder durch Transfer in andere Röhren verloren. Dies betrifft Exzitonen, die sich in einem gewissen Umkreis von solchen Punkten befinden, so dass sie während ihrer Lebensdauer diese erreichen können. Ein Exziton ist grundsätzlich ein ladungsneutrales Teilchen, das durch das Potential der SAW nicht transportiert werden kann. Erst wenn Elektronen und Löcher ausreichend weit räumlich voneinander getrennt sind und als freie, geladene Teilchen agieren, kann ein solcher Transportvorgang stattfinden. Allerdings würden in gleicher Weise, wie Exzitonen den Rekombinationspunkten zugeführt werden, auf der anderen Seite Exzitonen abtransportiert. Folglich werden diese Arten der nichtstrahlenden Rekombination wenig durch die Anwesenheit einer SAW verändert, selbst wenn die Trennung der Elektronen und Löcher ausreichend ist.

Ein Einfluss der SAW ist bezüglich Exzitonen denkbar, die sich in Fallen- oder dunklen Zuständen befinden. Die SAW verändert die Potentiallandschaft in der Umgebung dieser Zustände. Ein tief liegender nichtstrahlender Zustand wird durch ein Potentialmaximum der SAW zu höheren Energien befördert, während benachbart liegende strahlende Zustände durch die Minima nach unten gebracht werden. So werden die gefangenen Exzitonen aus den Fallen herausgehoben und stehen wieder für die strahlenden Zustände und die Rekombination zur Verfügung. An diesem Szenario ist allerdings zum einen fraglich, ob so ein Transportvorgang den sehr schnellen strahlungslosen Rekombinationen über Phononenanregung Paroli bieten kann und die SAW-Potentiale dafür ausreichend groß sind. Zum anderen sind die Wellenlängen, wie oben beschrieben, dafür eigentlich zu lang, um benachbarte Zustände derart zu manipulieren.

Die Empfindlichkeit der Photolumineszenz die Umgebung der Kohlenstoffnano-

röhren wurde bereits mehrfach erwähnt. In den vorliegenden Messungen waren die KNR mit DNA umwickelt, um sie wasserlöslich zu machen. Beim Trocknen der Nanotubelösung auf dem Substrat bildete sich ein Netzwerk von Röhren teilweise eingebettet in kristalline DNA-Reste (Abb. 8.10). DNA-Moleküle besitzen einen stark negativ geladenen Backbone und bilden daher eine dicht mit Ladungen besetzte Umgebung für die KNR. Einzelne DNA-Moleküle sind durch die Umwicklung direkt mit der Nanoröhre in Kontakt.

In [169] wird beschrieben, wie die Photolumineszenz durch die Zugabe von Säure sukzessive stufenweise reduziert wird. Durch die Säure erfolgt eine Protonierung der KNR, wodurch eine zusätzliche Möglichkeit zur strahlungslosen Rekombination geschaffen wird. Lokale Ladungen in der Umgebung einer KNR können auch wie eine Gateelektrode wirken und die Fermienergie von einem Punkt zwischen den Elektronenbändern in eines der Bänder verschieben (analog zu [186]).

Das Resultat ist immer ein Ladungstransfer in die Nanoröhre, der die Emissionscharakteristika beeinflusst. Die zusätzlichen Ladungen verstärken die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch, was zum einen zu einer Verringerung der strahlenden Rekombination durch geringeren Überlapp der Wellenfunktion führt. Zum anderen resultiert daraus außerdem eine Umstrukturierung des Spektrums der Nanoröhre, sprich: die energetische Position der Exzitonzustände ändert sich ebenfalls [23].

Genau diese Effekte könnte auch die DNA hervorrufen, entweder durch den direkten Transfer von Ladungen in die Röhre oder durch lokales Gating durch in kristalliner DNA eingefangene Ladungen.

In welcher Form in DNA-Molekülen Ladungstransport stattfindet ist nach wie vor umstritten. Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit wird DNA als Isolator betrachtet, jedoch werden Superaustausch-Ladungstransfer oder Polaronen-Hopping als mögliche Leitungsmechanismen diskutiert. Unabhängig davon kann eine Oberflächenwelle Ladungen aus der Umgebung der untersuchten Nanoröhre abtransportieren. Dadurch würden die beschriebenen nichtstrahlenden Prozesse vermindert und das Lumineszenzlicht erhöht.

Die Effektivität dieses Transportprozesses ist von der Amplitude der Oberflächenwelle abhängig und von der Dauer der SAW-Aktivität. Je länger die Wirkung der SAW andauert, desto mehr Ladungen werden umgelagert, und je größer die Amplitude, desto leichter werden gefangene Ladungen aus ihren Einschlüssen gelöst. Dementsprechend wird ein konstanter PL-Wert mit größerer Amplitude schneller erreicht, was die Abhängigkeit von Steigung 2 von der HF-Leistung erklärt.

Bei der Messung der Hysteresekurve hängt die PL-Intensität davon ab, wie stark die Amplituden vorher in der Messungen waren. Befinden sich die Röhren bereits längere Zeit unter dem Einfluss hoher SAW-Amplituden, wird ihre Umgebung stark verändert und von Ladungen befreit, so dass bei nachfolgenden Messungen mit niedrigerer Leistung von vornherein ein höheres Maß an PL möglich ist. Wird die Leistung weiter reduziert, tritt nach und nach eine Rückkehr der Ladungen ein, so dass am Ende der Ursprungszustand annähernd wieder hergestellt ist. Auch das Abschalten der SAW führt zu dieser Rekonfiguration (s.u.). Im umgekehrten Fall von ansteigenden Leistungen reichen niedrigere Amplituden nicht aus, um die Ladungen in der Umgebung im betrachteten Zeitraum so stark um-

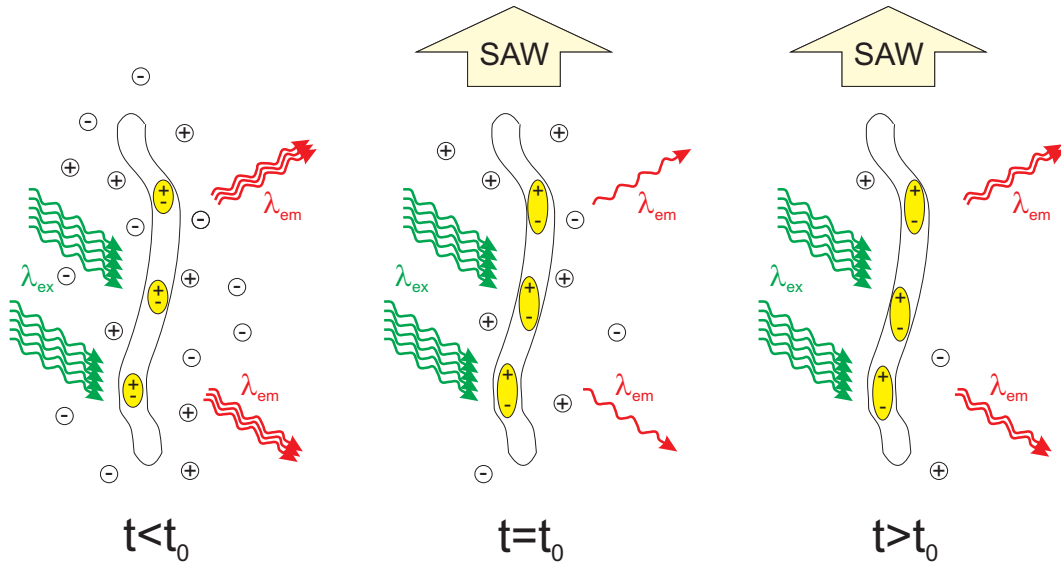


Abbildung 8.11: Für $t < t_0$ werden Exzitonen durch Lichtanregung (λ_{ex}) erzeugt und teilweise unter Abgabe eines Photons (λ_{em}) wieder vernichtet. Bei $t = t_0$ wird die SAW aktiviert und dadurch die Exzitonen polarisiert, die PL sinkt abrupt. Gleichzeitig werden nahe der KNR liegende Ladungen von der SAW abtransportiert und mit der Zeit ($t > t_0$) werden mehr und mehr davon entfernt und die PL steigt wieder an.

zulagern, so dass man sich hier auf dem unteren Ast der Hysteresekurve bewegt.

Das Quenchen der KNR-Photolumineszenz ist hier also ein Wechselspiel zwischen schnellen Abschirmungsprozessen in der Nanoröhre und einer Umordnung der Ladungsverteilung in ihrer Umgebung. Die einzelnen Vorgänge werden in Abb. 8.11 noch einmal zusammengefasst. Vor Aktivierung der SAW ($t < t_0$) werden Exzitonen durch das Laserlicht (λ_{ex}) erzeugt und rekombinieren durch strahlende und nichtstrahlende Prozesse. Dabei werden Photonen kleinerer Wellenlänge (λ_{em}) wieder abgegeben. Bei $t = t_0$ wird die SAW angeregt und sofort werden die Exzitonen durch das elektrische Feld polarisiert. Dadurch werden weniger Photonen emittiert, die detektierte Lichtintensität sinkt. Gleichzeitig beginnt die Veränderung der Umgebung, wo Ladungen abtransportiert werden. Mit fortschreitendem SAW-Einfluss werden immer mehr eingeschlossene Ladungen entfernt ($t > t_0$). Deren Einfluss sinkt, die Unterdrückung der Lumineszenz geht zurück und die PL-Intensität steigt wieder an.

Durch die Ladungsumverteilung wird der Gesamtertrag an PL-Licht vergrößert, allerdings nur so lange bis die SAW wieder abgeschaltet wird. Dies zeigt eine nähere Betrachtung der Ausschaltvorgänge. Dabei verschwindet natürlich sofort der direkte Einfluss des SAW-Feldes, wodurch die PL stark ansteigt. Dann aber erreicht sie nicht abrupt die ursprüngliche Intensität, sondern nähert sich ihr eher in einer Sättigungskurve an. In einzelnen Messungen wurde sogar ein kurzzeitiger Anstieg über das ursprüngliche Level der PL hinaus beobachtet (ein Beispiel dafür zeigt Abb. 8.12), was die bisherige Argumentation zusätzlich stützt. Wäre Umordnung in der Umgebung der KNR permanent, so stünde nach der SAW-Behandlung eine höhere Lichtausbeute zu Buche als zuvor, weil die entsprechen-

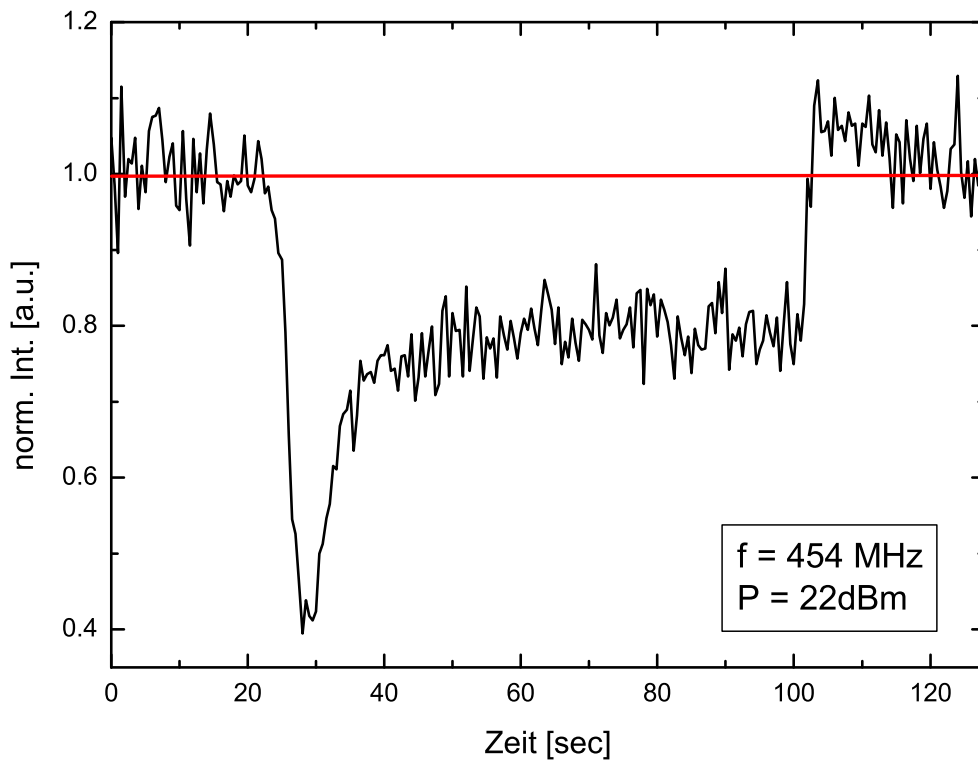


Abbildung 8.12: Neben den bereits gezeigten Vorgängen beim Aktivieren der SAW ist hier beim Abschaltvorgang ein kurzzeitiger Anstieg der PL über das ursprüngliche Niveau hinaus zu sehen. Prägnant sind hier auch die sehr steilen Anstiege der Flanken beim An- und Abschalten.

den strahlungslosen Prozesse wegfallen. Das ist nicht der Fall und zusammen mit den erwähnten Beobachtungen ist davon auszugehen, dass die Ladungslandschaft nach Abschalten der SAW-Anregung wieder in ihren Ursprungszustand zurückkehrt.

Zwei Aspekte verbleiben in der bisherigen Diskussion ungeklärt. Einmal ist das die stark unterschiedliche Empfindlichkeit der Proben in den einzelnen Messungen auf das elektrische Feld, wie es die Kurven und Quenchingparameter in Abb. 8.9 deutlich machen. Der andere Punkt ist die Abweichung der Messpunkte von den Fitkurven für die Probe PL12.

Die in dieser Abbildung gezeigten Messungen unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Quenchingeffizienz, wie sie hier deutlich sichtbar ist. Es traten auch Unterschiede im Verlauf der Quenchingvorgänge zwischen den Proben PL04 und PL06 und Probe PL12 auf. Der SAW-Einfluss wurde auf allen Proben analog zu der in Abb. 8.6 gezeigten Messung durchgeführt. Der Verlauf der Quenchingvorgänge auf PL04 und PL06 glich für alle angeregten Amplituden dem für niedrigere Leistungen ($P < 18\text{dBm}$) in Abb. 8.7, d.h. es trat kein lokales Minimum auf. Alle anderen Merkmale wie die Änderung von Steigung 1 mit der Amplitude oder die Abhängigkeit von der „Vorgeschichte“ zeigen dagegen die gleichen Tendenzen.

Man könnte die unterschiedlichen Quenchingeffektivitäten damit in Verbindung bringen, dass die die SAW begleitenden elektrischen Felder jeweils unterschied-

lich stark sind. Denn diese sind zum einen von der Geometrie der IDTs abhängig (siehe Gln. (4.25) und (4.26)) und zum anderen von der Einkopplung des HF-Signals in das Substrat. Doch die bestimmten Quenchingparameter korrelieren mit keiner der beiden Möglichkeiten. So weist das mit dem Network-Analyser bestimmte S_{11} -Signal für die verwendeten IDTs auf Probe PL06 eine viel effektivere Einkopplung nach, als sie beispielsweise der hochfrequente IDT auf Probe PL12 aufweist. Auch die abgeschätzten Feldstärken lassen keine direkten Zusammenhänge zu den bestimmten Quenchingparametern erkennen. Dazu zeigen auch noch beide Messkurven von Probe PL06 leicht unterschiedliche Verläufe, obwohl dort zweimal der selbe IDT verwendet wurde.

Was diese beiden Messungen aber unterscheidet, ist der Graufilter im Messaufbau. Für die Messungen zur roten Kurve wurde ein Graufilter mit einer höheren optischen Dichte verwendet, als für die Messungen zur magentafarbenen Kurve. Die Anregung der Nanoröhren war also unterschiedlich effektiv. Besonders effizient gequencht wurde die PL auf Probe PL12, wo der Übergang E_{22} resonant angeregt wurde und damit die Anregungseffizienz besonders hoch war. Der Unterschied der blauen und cyanfarbenen Kurve liegt darin, dass die Stellung des Polarisationsfilters sich um 90° unterschied (s.o.) und damit die Transparenz deutlich differierte, was wiederum einer Reduzierung der Intensität des zu Anregung verwendeten Lichtes entspricht.

Zusammengefasst bedeutet das, dass die Quenchingeffizienz umso größer ist, je stärker die KNR angeregt wird.

Welcher Mechanismus dahinter steckt ist bislang noch unklar, es lassen sich aber wieder Vermutungen anstellen.

Mit stärkerer Anregung werden mehr Elektronen in das Leitungsband angehoben, im Fall von Probe PL12 besonders viele in die E_{22} Exzitonzustände. Diese Zustände liegen energetisch in unmittelbarer Nähe des Kontinuums für freie Teilchen des ersten Subbandes und können an dieses koppeln. Dadurch weisen diese Exzitonen eine starke Autodissoziation auf, selbst wenn ihnen keine zusätzliche Energie etwa in Form eines elektrischen Feldes zugeführt wird [179, 190, 191]. In [192] wird dafür eine Wahrscheinlichkeit von 10% angegeben. Das bedeutet das Vorhandensein vieler freier Ladungsträger, die schon vor der Anregung einer SAW Einfluss auf die Elektron-Loch-Paare nehmen und die Coulomb-Wechselwirkung abschwächen. Die von der SAW hervorgerufene Reduktion der PL wird dadurch noch verstärkt.

Allerdings sind diese Überlegungen eher spekulativ. Auch hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig, um die Vorgänge präzise zu erklären.

Bisher fehlt noch eine Erklärung für die Abweichung der Messpunkte von der Fitformel und auch hierzu kann man Vermutungen anstellen. Tendenziell weicht die Messung umso stärker ab, je höher der Quenchingkoeffizient ist und es scheint mit steigender Amplitude eine Sättigung stattzufinden. Wie eben erläutert werden in diesen Experimenten möglicherweise mehr freie Ladungsträger erzeugt. Diese können von der Oberflächenwelle bewegt und auf diese Weise aus der Röhre abtransportiert werden (die Röhren bilden vorwiegend Netzwerke). Wie in Kap. 7 gezeigt wurde, steigt dieser Strom mit der Amplitude. Ein Transporteffekt käme

also mit steigender Amplitude immer stärker zum Tragen, worauf die Abweichung bei hohen Amplituden hinweist. Diese Ladungsträger würden dann für die oben beschriebene Abschirmung der Rekombination wieder fehlen und damit die PL wieder erhöhen.

8.5 Wellenlängenaufgelöste Messungen

Die in diesem Abschnitt gezeigten spektral aufgelösten Messungen wurden auf einem $LiNbO_3$ -Substrat durchgeführt. Die IDTs der Delay-Lines hatten bei einer Periodizität von $10\mu m$ eine Resonanzfrequenz von $385.6MHz$ (Anordnung wie in Abb. 8.2, links). Zur Erzeugung von Exzitonen in den KNR wurde der Laser der Wellenlänge $594nm$ verwendet. Das Lumineszenzlicht wurde durch einen Langpassfilter mit einer Kantenwellenlänge von $863nm$ detektiert. In erster Linie waren dabei (6,4)- und (6,5)-Nanoröhren in den Spektren zu erkennen (siehe Abb. 8.3).

Das Prinzip der Spektrometermessungen wurde in Abschnitt 8.2 bereits vorgestellt. Zunächst wurde ein Referenzspektrum ohne aktivierte SAW aufgenommen. Dann wurde über einen Zeitraum von $90sec$ eine Serie von Spektren im Abstand von zehn Sekunden gemessen und währenddessen die SAW angeregt. Von diesen Spektren wurden die Referenzaufnahme abgezogen, so dass direkt Änderungen in der Intensität der PL über die Wellenlänge sichtbar werden.

Diese Intensitätsänderung über die Zeit aufgetragen zeigt qualitativ den gleichen Verlauf, wie die entsprechenden APD-Messungen (vergleichbar Abb. 8.6 in Abschnitt 8.4.2). Beim Anschalten der SAW erfolgt ein starker Abfall des Lumineszenzlichtes, gefolgt von einer Relaxation in einen Gleichgewichtszustand (schwarze Punkte in Abb. 8.14a).

Abb. 8.13 zeigt Intensitätsänderung für Spektren, bei deren Aufnahme die SAW aktiv war ($t = 30 - 50sec$). Das Spektrum bei $t = 60sec$ wurde kurz nach dem Abschalten der SAW detektiert. Die orangen senkrechten Linien markieren die Peakpositionen der Spektrallinien in den unbeeinflussten Spektren.

Zunächst ist auch in den Spektren eine deutliche Reduktion der KNR-PL zu erkennen. Dies macht deutlich, dass die mit der APD erfasste Änderung des Leuchtens aus dem von den Nanoröhren emittierten Licht stammt.

Außerdem weisen die Minima in ΔI eine klare Rotverschiebung zu den Peakpositionen in der Referenz auf. Dies bedeutet, dass die Spektrallinien unter SAW-Einfluss zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben sind. Bei der (6,4)-Nanoröhre beträgt die Verschiebung bis zu $17nm$, bei der (6,5)-Nanoröhre bis zu $12nm$. Dies entspricht einer energetischen Verschiebung von 25.9 bzw. $12.5meV$.

Aus den Differenzspektren in Abb. 8.13 wurden die Intensitätsänderungen und die Wellenlängenverschiebungen für die (6,4)-Röhre extrahiert und in Abb. 8.14a als Funktion der Zeit aufgetragen. Diese Auftragung zeigt deutlich, dass wirklich die Oberflächenwelle für die Wellenlängenverschiebung verantwortlich ist. Sobald die Oberflächenwelle angeregt ist, sinkt die Intensität (schwarze Quadrate) ab und gleichzeitig ändert sich die Position der Spektrallinien (rote Kreise). Tendenziell, und das gilt auch für das Signal der (6,5)-Röhre, ist die Wellenlängenveränderung stärker, wenn sich die Signalintensität ändert.

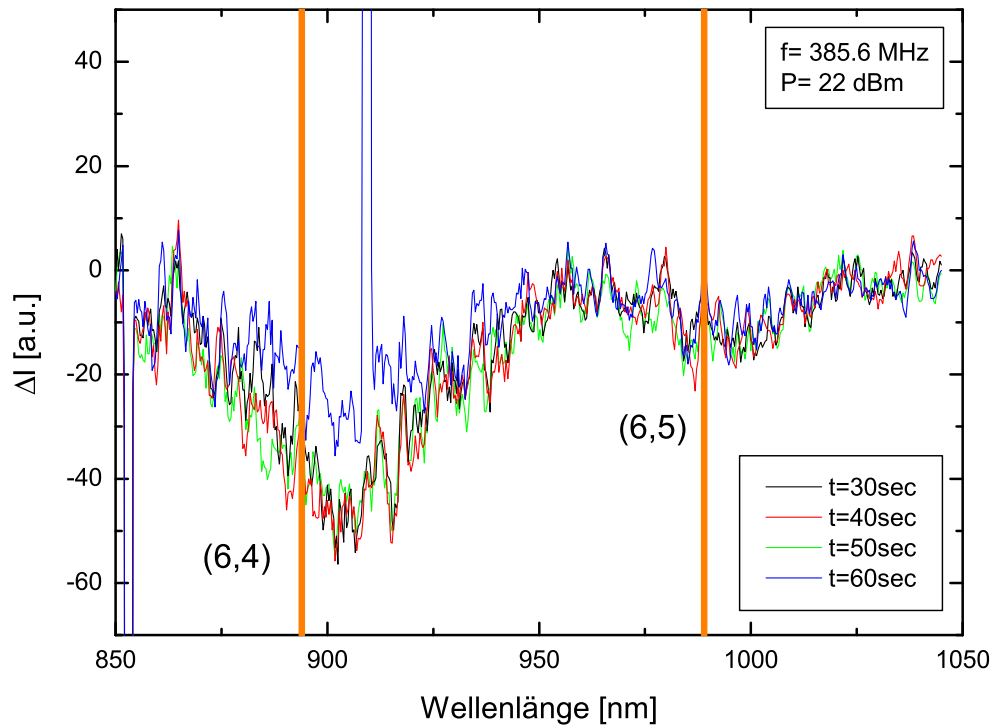


Abbildung 8.13: Die Differenz zwischen Referenzspektrum und SAW-Messung zeigt eine deutlich Verminderung der PL (negatives ΔI). Die senkrechten Linien markieren die Peakpositionen im Referenzspektrum, von denen die Minima sichtlich abweichen.

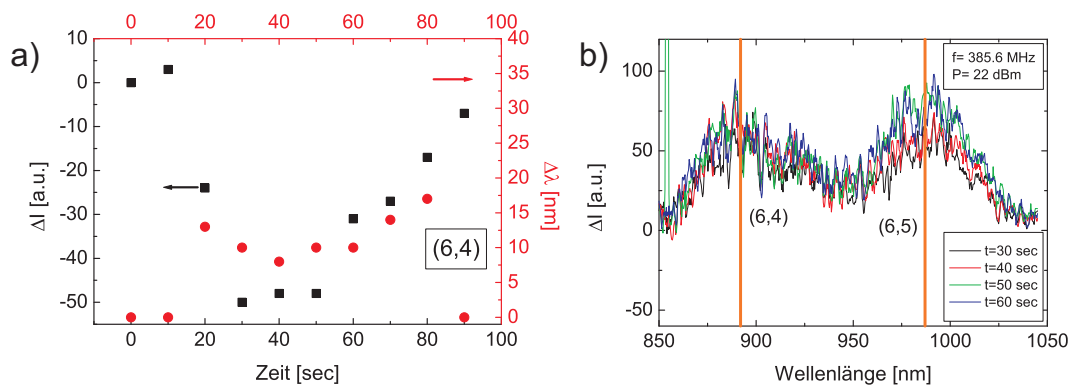


Abbildung 8.14: links: der zeitliche Verlauf der Intensitätsänderung (schwarz) des (6,4)-Peaks für die Messungen in Abb. 8.13 im Vergleich zu den Verschiebungen in der Wellenlänge (rot). rechts: eine zu Abb. 8.13 analoge Auftragung der Intensitätsänderung an einer dicken Nanoröhrenschicht.

Das rechte Bild in Abb. 8.14 zeigt das Ergebnis einer analogen Spektrometermessung an einer anderen Stelle auf der Probe. Dort befand sich eine große Ansammlung von KNR, die eine dichte Schicht über der Substratoberfläche bildeten. Erstaunlicherweise konnte an dieser Stelle sogar eine Verstärkung der Photolumineszenz festgestellt werden, gleichzeitig fand auch keine spektrale Verschiebung der PL-Signale statt.

Die Anwesenheit elektrischer Felder hat einen starken Einfluss auf die Exzitonzustände und die Bänder in Kohlenstoffnanoröhren (Kap. 8.1.2). Die Folge ist eine Änderung der Bandlücke und der Position der Exzitonzustände durch Renormalisierungsprozesse, da sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern abschwächt. Im allgemeinen führt dies zu einer Vergrößerung der Bandlücke. Außerdem tritt der Stark-Effekt auf, der aus der Polarisierung der Exzitonen resultiert. Dieser führt stets zu einer Vergrößerung der Bindungsenergie und damit zu einer Rotverschiebung der Spektrallinien (siehe Gl. (8.6)).

Die aus den unterschiedlichen Prozessen hervorgehenden Änderungen im Spektrum laufen damit konträr. Theoretische Arbeiten [25, 26, 183] zeigen aber übereinstimmend darauf hin, dass die Änderung der Bandlücke stärker ausgeprägt ist als die Änderung der Exzitonzustände oder eine Stark-Verschiebung.

Die beobachtete Verschiebung der Wellenlängenposition des PL-Signals kann also durch das die Oberflächenwelle begleitende Feld erklärt werden. Es führt zu einer Umkonfiguration der energetischen Struktur der Nanoröhren und damit zu einer Änderung im Spektrum.

Dazu passt auch, dass im zweiten gezeigten Fall die spektrale Verschiebung nicht vorhanden ist. Eine dichte Anlagerung von Kohlenstoffnanoröhren bildet einen leitenden Film an der Oberfläche des Substrats, durch den das elektrische Feld der SAW kurzgeschlossen wird. Daher fehlt der Einfluss des SAW-Potentials und dementsprechend bleibt eine Änderung der Peakposition aus.

Für die Verstärkung des PL-Signals ist das aber keine Erklärung. Dafür könnte man aber noch auf die Diskussion in Kap. 8.4.3 zurückgreifen, wo eine Änderung der (DNA-)Umgebung der KNR durch die SAW beschrieben wurde. Im Bereich der nicht-leitenden DNA wäre das SAW-Potential noch vorhanden und so könnte auch hier eine Veränderung der Potentiallandschaft in der Umgebung der KNR netto eine Erhöhung der PL hervorrufen, da durch das fehlende elektrische Feld an den Röhren selbst dort kein Quenching der PL stattfindet.

8.6 Fazit und Ausblick

Erste Experimente zum Einfluss akustischer Oberflächenwellen auf die optischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren wurden durchgeführt und die Abhängigkeit von Frequenz, eingekoppelter Leistung und Polarisierung untersucht. Damit wurde ein erster Einblick in die Wechselwirkungen zwischen Oberflächenwellen und den KNR bezüglich ihrer optischen Eigenschaften erreicht. Die Änderung der Lumineszenz von KNR in Anwesenheit einer Oberflächenwelle basiert auf zwei Effekten. Das die Wellen begleitende elektrische Feld führt zu Veränderungen der PL sowohl in der Intensität als auch in der spektralen Position der Emissionslinien, wie die beschriebenen Experimente zeigten. Der Grund ist eine Abschirmung der elektrischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern, was zu schwächerer Emission und Umordnungen im Energiespektrum führt. Dies steht damit im Einklang mit vergleichbaren anderen experimentellen Arbeiten und den theoretischen Beschreibungen. Außerdem existiert ein Prozess, der der Dämpfung der PL entgegensteht und eine höhere Lichtausbeute ermöglicht. Dafür könnte ein Ladungstransport in der Umgebung der Nanoröhren durch die SAW verantwortlich sein.

Eine genauere Beschreibung der Vorgänge und der zugrunde liegenden Mechanismen des PL-Quenchings sind auf Basis der bisherigen Untersuchungen nicht möglich. Die geäußerten Erklärungen basieren auf Vermutungen zu deren Bestätigung weiterführende Experimente in Zukunft geplant sind.

Eine Bestimmung der Lebensdauer der Exzitonen über die Messung der PL mit hoher Zeitauflösung mit und ohne SAW wird genauere Hinweise auf den Einfluss der Welle auf die Raten der Rekombinationsprozesse liefern.

Die Interdigitaltransducer sind ein weiterer Ansatzpunkt. Über das Design der IDTs lässt sich das resultierende elektrische Feld noch erhöhen. Dazu sind schmalere Aperturen und kleinere Wellenlängen notwendig oder aber ein fokussierender IDT, der die gesamte eingekoppelte Leistung in einem Punkt konzentriert und dort entsprechend hohe Felder erzeugt. So könnte man die identifizierten Prozesse noch verstärken und vielleicht die vollständige Dissoziation der Exzitonen erreichen.

Ob durch die SAW Ladungen in der Umgebung der KNR transportiert werden, kann durch die Messung des Transmissionskoeffizienten der Welle bestimmt werden. Die Wechselwirkung der Welle mit Ladungsträgern führt zu einer Dämpfung der Amplitude und so zu einer Verkleinerung der Transmission, wie schon in Kap. 4.5 kurz angesprochen.

Ob die SAW selbst freie Ladungsträger in KNR erzeugt kann ebenfalls durch eine Transmissionsmessung untersucht werden. Dafür wird das Design mit gekreuzten Delay-Lines, wie sie schon zum Einsatz kamen (Abb. 8.2), verwendet werden. Ein IDT wird dann mit hoher Leistung betrieben, um das KNR-System zu beeinflussen. Dabei wird die Transmission der senkrecht dazu stehenden Delay-Line gemessen, wobei hier eine SAW mit kleiner Amplitude angeregt wird, die das System nicht zusätzlich stört, deren Wechselwirkung mit eventuellen freien Ladungsträgern aber detektiert werden kann.

Analoge Experimente sind mit unterschiedlichen Lichtintensitäten bei der An-

regung denkbar, um den angesprochenen Autoionisationsprozess zu verifizieren. Auch die Kombination mit SAW-induziertem (Photo-)Stromtransport wäre ein dafür geeignetes Experiment. Ein solcher wird bereits bei relativ kleinen Amplituden ($< 10dBm$) erreicht, während die PL bei diesen Amplituden noch nicht beeinflusst wird.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Das Thema dieser Arbeit war die Wechselwirkung akustischer Oberflächenwellen mit Kohlenstoffnanoröhren in Bezug auf deren elektrische und optische Eigenschaften. Die Untersuchungen und Ergebnisse lassen sich in drei Abschnitte einteilen.

Im ersten Abschnitt wurde die Probenpräparation auf Lithiumniobat als Grundlagen für spätere Transportexperimente eingehend untersucht. Dazu wurden die Dielektrophorese und die SAW-gestützte KNR-Ausrichtung als Methoden zur Platzierung der KNR aus einer Lösung auf vorgefertigten Elektroden erprobt. Ziel war es, mit einer einzelnen KNR zwei Elektroden zu überbrücken. Die Resultate bei der DEP zeigten teils große Abhängigkeiten von den Parametern bei der Ausrichtung. Es wurden dabei die KNR-Konzentration, die Behandlungsdauer der KNR-Lösung im Ultraschallbad, die HF-Amplitude der DEP und die Dauer der DEP-Behandlung variiert. Bei geeigneter Wahl dieser Parameter lässt sich die Zahl ungewollter Netzwerke stark reduzieren und die Wahrscheinlichkeit eines Einzelkontaktes erhöhen. Dazu sind niedrige KNR-Konzentrationen, eine lange Ultraschallvorbehandlung, eine möglichst niedrige Amplitude des HF-Signals und eine Dauer der DEP-Behandlung von 40 – 50 *sec* notwendig.

Bei einer Anzahl von 20 bis 30 Elektrodenpaaren auf der Probe wird ein geeigneter Einzelkontakt immer erreicht. Mittels Dielektrophorese ist damit eine relativ schnelle Präparation von kontaktierten KNR möglich, etwa im Vergleich zu metal-on-tube-Proben, wo ein höherer zeitlicher Aufwand nötig ist. Auch gegenüber der SAW-unterstützten Ausrichtung, wo kaum Einzelkontakte erreicht wurde, ist die DEP klar im Vorteil.

Zur Verbesserung der KNR-Metall-Kontakte wurden die Proben getempert und ihre Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Elektrodenmaterial und Temperatur untersucht. Dabei zeigte sich, dass Gold und Palladium die besten Voraussetzungen als Kontaktmaterialien bieten. Bei Kontakten aus diesen Metallen konnte der Kontaktwiderstand um ein bis zwei Größenordnungen gesenkt werden. Außerdem bilden sie durch ihre hohen Austrittsarbeiten nur sehr niedrige Schottky-Barrieren mit halbleitenden KNR. Titan und Aluminium sind keine geeigneten Materialien, da sie stark zur Oxidation neigen und die daraus resultierenden hohen Widerstände auch durch mehrfache Annealingschritte nicht kompensiert werden können.

Der zweite Abschnitt beinhaltet den Stromtransport durch KNR. Zunächst wurde in einigen Transportexperimenten ohne SAW gezeigt, dass für Experimente auf dem Substratmaterial $LiNbO_3$ bei Raumtemperatur keine Einschränkungen gegenüber üblichen Substraten wie Silizium bestehen. Vorgestellt wurde das Leitungsverhalten von halbleitenden und metallischen KNR und auch die I-V-Kennlinie für einen Halbleiter-Metall-Übergang der durch einen Fehler in der Gitterstruktur innerhalb einer Nanoröhre auftritt.

Danach wurde der akustoelektrische Transport in metallischen und halbleitenden Nanoröhren untersucht. Dabei wurde die Weinreich-Relation für den akustoelektrischen Strom für Kohlenstoffnanoröhren bestätigt und der Einfluss einer Gateelektrode auf den Stromfluss gezeigt. Der Strom durch die Nanoröhre ist direkt proportional zur Amplitude der Oberflächenwelle. Die Zahl der Ladungsträger wird durch das Gate beeinflusst und damit der transportierte Strom durch die Nanoröhre. Dies zeigt sich auch deutlich in der Steigung des Stromes abhängig von der Amplitude. Eine Dämpfung der Welle durch die Wechselwirkung mit dem Elektronensystem konnte dabei nicht festgestellt werden, was auch der geringen Größe der Nanoröhren geschuldet ist.

Der akustoelektrische Effekt birgt auch die Möglichkeit in sich, die Mobilität der Ladungsträger in KNR zu bestimmen, indem ein Biasstrom durch die SAW kompensiert wird.

Bei temperaturabhängigen Messungen wurden auch der normale und der anomale akustoelektrische Effekt untersucht. Allerdings konnte letzterer nicht zweifelsfrei für die betrachtete KNR nachgewiesen werden, da besonders für Temperaturen kleiner als Raumtemperatur die erhaltenen Werte am Rande der Genauigkeit des Messgerätes lagen. Die Leistungsabhängigkeit ändert sich für den Strom bei Temperaturen nahe der von flüssigem Helium stark, da dann Quanteneffekte zum Tragen kommen. Bei passenden Randbedingungen kann ein Einzelelektronentransport stattfinden, der sich in einem über die Leistung konstanten Strom darstellt und auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde.

Insgesamt konnten grundlegende Eigenschaften der Wechselwirkung akustischer Oberflächenwellen mit dem eindimensionalen System Kohlenstoffnanoröhre gezeigt werden.

Die Beeinflussung der optischen Eigenschaften einer Kohlenstoffnanoröhre durch Oberflächenwellen beinhaltet Abschnitt drei. Elektrische Felder, wie sie auch zusammen mit einer Oberflächenwelle auftreten, führen zu einer Polarisierung der Exzitonen und damit zu einer Verminderung der Photolumineszenz der Röhren. Dazu wurden erste Experimente durchgeführt, wobei allerdings keine vollständige Dissoziation der Exzitonen festgestellt werden konnte. Allerdings zeigte sich ein deutliches Quenching der PL bei Anwesenheit einer SAW bei den Resonanzfrequenzen der verwendeten IDTs, was die SAW als Ursache der PL-Reduzierung eindeutig identifiziert. Mit steigender SAW-Leistung wird der Einfluss der SAW stärker, wobei zwei unterschiedliche Mechanismen festgestellt wurden. Die elektrischen Felder führen sofort mit Aktivierung der SAW zu einem abrupten Abfall der PL-Intensität. Gleichzeitig werden in Lösungsmittelresten eingeschlossene Ladungen, die sich in der Nähe der KNR befinden, durch das SAW-Potential ab-

transportiert. Diese Ladungen sind dafür verantwortlich, dass die Lumineszenz der Nanoröhren unterdrückt wird. Durch ihre Abwesenheit erhöht sich die Quantenausbeute der PL wieder. Die Oberflächenwelle bewirkt also zwei unterschiedliche Effekte die konträr zueinander in ihren Auswirkungen stehen. Es ergaben sich auch Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen Quenchingeffizienz und der Anregungsintensität.

Wellenlängenaufgelöste Messungen offenbarten eine spektrale Verschiebung der Emissionslinien unterschiedlicher KNR-Typen. Auch hier zeichnet das elektrische Feld der SAW verantwortlich, das auch zu einer Umordnung der Bänder und Exzitonzustände in der Nanoröhre führt.

Diese Untersuchungen bieten erste Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen SAW und Lumineszenz der KNR. Teilweise lassen die Resultate Vermutungen auf die zugrunde liegenden Mechanismen zu, aber zu einem detaillierteren Verständnis sind weitere Experimente notwendig.

Beim akustoelektrischen Stromtransport beeinflusst das Elektronensystem prinzipiell auch die Oberflächenwelle und dämpft diese. Eine solche Dämpfung konnte in den vorgestellten Experimenten auf Grund der geringen Größe der KNR nicht festgestellt werden. Dennoch wäre eine weitere Untersuchung diesbezüglich sehr interessant. Beispielsweise könnte ein Nanotube-Film vermessen werden, dessen Ausdehnung ausreichend groß ist, um eine deutliche Dämpfung der SAW hervorzurufen. Die Dielektrophorese wäre eine geeignete Methode zur Herstellung eines solchen Filmes.

Mit Hilfe entsprechend klein dimensionierter IDTs können Quantisierungseffekte im Stromtransport bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Dazu sind allerdings Periodizitäten von einem Mikrometer und darunter notwendig, was nicht nur größere Anforderungen an die lithographischen Methoden stellt. Auch die Einkopplung der hochfrequenten HF-Signale, die sich dann im Bereich von 4GHz und mehr bewegen, stellt eine Herausforderung dar.

Was die Photolumineszenz betrifft, wurden weiterführende Experimente bereits im entsprechenden Kapitel erläutert. Unklar ist beispielsweise die Erzeugung freier Ladungsträger in der KNR, sei es durch die SAW selbst oder durch Autoionisation bei resonanter Anregung in den E_{22} -Zustand. Mittels zweier gekreuzter Delay-Lines kann dies genauer untersucht werden. Ein IDT wird dann mit hoher Leistung betrieben, um das KNR-System zu beeinflussen. Gleichzeitig wird die Transmission der senkrecht dazu stehenden Delay-Line gemessen, wobei hier eine SAW mit kleiner Amplitude angeregt wird, die das System nicht zusätzlich stört. Werden viele freie Ladungsträger erzeugt, kann deren Wechselwirkung mit der SAW detektiert werden. Auch die Bestimmung des Photostroms könnte neue Aufschlüsse liefern. Damit wäre auch die Verbindung zwischen den Stromtransport- und den Lumineszenzmessungen hergestellt.

Mit höheren elektrischen Feldstärken könnte auch die Dissoziation der Exzitonen möglich sein und durch deren Transport in dynamischen Quantenpunkten rückt die Idee eine KNR-basierten Quelle für einzelne Photonen ins Blickfeld. Damit einhergehend bietet das Verhalten der PL bei tiefen Temperaturen interessante

Herausforderungen, da auch hier Quantisierungen wichtig werden und gemeinsam mit der SAW zu interessanten Phänomenen führen können.

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit grundlegende Einblicke in die Vielfalt der Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffnanoröhren und akustischen Oberflächenwellen gewonnen werden. Grundlagen für die Präparation von lithiumniobatbasierten KNR-Bauteilen wurden gelegt und darauf aufbauend erste Experimente durchgeführt. Diese wiederum öffnen die Tür zu weiteren interessanten Fragestellungen und Versuchen zum Zusammenspiel von KNR und SAW, die in Zukunft untersucht werden können.

Anhang A

Probenherstellung

A.1 Allgemeines

Dieser Anhang beschreibt alleine den lithographischen Teil der Probenherstellung. Nähere Angaben zu den Substraten oder der Ausrichtung von Kohlenstoffnanoröhren sind in den entsprechenden Kapiteln zu finden (Kap. 4.3, Kap. 5). Als Substratmaterial für die verschiedenen Versuche wurden Lithiumniobat ($LiNbO_3$), Silizium mit einer Isolatorschicht aus Siliziumdioxid und Quarz verwendet. Für die Kontaktierung von Kohlenstoffnanoröhren für Transportexperimente gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Beim *tube-on-metal*-Verfahren werden die Röhren auf präprozessierten Elektroden platziert, im Gegensatz zum *metal-on-tube*, wo die Elektroden auf einer vorher identifizierten Röhre prozessiert werden. Beide Methoden werden in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

Für die PL-Experimente ist die Vorgehensweise die selbe wie beim *tube-on-metal*-Verfahren, da auch hier zunächst die notwendigen Strukturen auf dem Substrat hergestellt werden müssen.

Wie das „weiße“ $LiNbO_3$ ist auch Quarz ein Isolator, so dass auch hier ist die Präparation äquivalent ist.

Für alle Substrate ($9mm \times 5mm$) gleich war die Vorreinigung im Reinraum nach der Entnahme aus der Verpackung. Die Waferstücke wurden zehn Minuten in Azeton im heißen ($\approx 70^\circ C$) Ultraschallbad gereinigt, mit Isopropanol gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

A.2 *tube-on-metal*

Alle dieser Proben wurden auf weißem Lithiumniobat mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Für die Quarzproben der Photoluminiscenz-Experimente wurde entsprechend vorgegangen.

Für die Strukturen wurden die gereinigten Substrate mit einer doppelten Lack-schicht aus Polymethymethacrylat (PMMA) (Schicht 1: Molekülgewicht $150K$, $4wt\%$ gelöst in Methylisobutylketon (MIBK); Schicht 2: Molekülgewicht $550K$, $2wt\%$ gelöst in MIBK) versehen. Um die Oberfläche für die Belichtung im Elektronenstrahlolithographen leitfähig zu machen, wurde eine Schicht von $25nm$ Aluminium aufgedampft.

Bei der Belichtung wurde für $LiNbO_3$ ein Dosisfaktor vom 0.8 verwendet, für Quarz 1.05. Die Schreibfelder wurden typischerweise um 0.1% gestreckt.

Nach dem Belichten wurde zunächst das Aluminium in wässriger Kalilauge (KOH) entfernt. Dabei wurde die Probe rund drei Minuten in der Lauge gebadet kein Aluminium mehr zu sehen war. Danach folgte die Entfernung des belichteten Lacks für 30sec in einem Entwicklerbad (MIBK:Isopropanol 1:3). Nach der Metallisierung (25 bis 50nm, Aluminium, Gold oder Palladium) wurde der restliche Lack in einem Liftoff-Prozess in Azeton entfernt.

Die KNR wurden schließlich mittels Dielektrophorese oder SAW-Ausrichtung auf den Substraten platziert (siehe Verweise oben).

A.3 metal-on-tube

Metal-on-tube-Bauteile wurden auf „schwarzem“ Lithiumniobat und Siliziumsubstraten hergestellt, wobei sowohl foto- als auch elektronenstrahlolithographische Strukturierung zum Einsatz kamen.

In einem ersten Schritt wurde die gereinigte Probe mit UV-sensitivem, gefiltertem Fotolack S1813 versehen. Mittels Maskaligner wurden IDTs (Periodizität $30\mu m$) zur SAW-Ausrichtung und Kontaktpads am Rand der Probe belichtet. Nach dem Entwickeln für 30sec im Entwicklerbad wurden 60nm Gold aufgedampft und der Restlack in Azeton entfernt.

Um später die Position der Nanoröhren auf dem Substrat bestimmen zu können, wurden mit Elektronenstrahlolithographie Koordinatenfelder (Arrays) mit Markierungskreuzen im Abstand von $25\mu m$ und zugehörigen Koordinaten hergestellt (Metallisierung ca. 20nm. Die Vorgehensweise bei der Belackung etc. entsprach dabei der in Kap. A.2 beschriebenen. Unterschiedlich sind lediglich die Dosisfaktoren, die für „schwarzes“ $LiNbO_3$ 0.71 und für Si/SiO_2 1.0 betragen.

Damit die Kreuze aber auch an den vorgegebenen Positionen erzeugt werden, muss bei den Schreibvorbereitungen am e-beam darauf geachtet werden, dass das Einrichten der Schreibfelder so präzise wie möglich durchgeführt wird und diese nicht gestreckt werden dürfen!.

Handelte es sich bei dem Substrat um $LiNbO_3$, wurden die KNR mit Oberflächenwellen ausgerichtet. Im Falle von Silizium wurde ein Tropfen KNR-Lösung auf den Chip gebracht und getrocknet. In beiden Fällen wurde die Probe danach in Reinstwasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Die Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und geeignete KNR identifiziert. Es wurde ein Bild von ihnen zusammen mit den vier nächstliegenden Markern in höchstmöglicher Auflösung aufgenommen. Diese Bilder wurden nach der Umwandlung in ein passendes Format anhand der Marker in das gds-Bild mit dem Koordinatensystem eingepasst.

Um Lücken in den Strukturen an den Grenzen der Schreibfelder zu vermeiden, werden diese üblicherweise gestreckt, damit sie überlappen und so die Nahtstellen auch sicher belichtet werden. Damit einher geht aber auch eine Verschiebung der Position der Strukturen und somit ein Verlust an Präzision bei der Kontaktierung der Nanoröhren.

Die weiteren Komponenten des Bauteils (Kontaktelektroden, Top-, Sidegates)

wurden daher in zwei Teilen getrennt prozessiert. Zum einen ist das das „inner pattern“, der Teil der Komponenten, der sich im gleichen Schreibfeld befindet wie die KNR. Dieses Schreibfeld wurde manuell mit einer entsprechenden Routine des Elektronenstrahlolithographen mit Hilfe der Markerkreuze exakt ausgerichtet. Der andere Teil ist das „outer pattern“, im wesentlichen die Zuleitungen die zu den Pads führen. Diese wurden mit dem „inner pattern“ überlappend konstruiert und beim entsprechenden Belichtungsprozess wurden auch die Schreibfelder gestreckt. Es folgen dementsprechend mehrere E-beam-Schritte:

1. Source- und Drainelektroden
2. Top- und Sidegates
3. Zuleitungen
4. evtl. weitere Interdigitaltransducer

Beide vorgestellte Methoden haben ihre Vor- und Nachteile. Tube-on-metal-Proben sind relativ schnell herzustellen, jedoch sind die Leitungseigenschaften häufig mangelhaft. Bei metal-on-tube-Proben sind die KNR-Metall-Kontakte häufig besser, allerdings ist der Zeitaufwand zur Identifizierung geeigneter Nanoröhren sehr hoch.

Anhang B

KNR-Lösungen

Für die Messungen wurden kommerziell erhältliche Kohlenstoffnanoröhren von verschiedenen Herstellern verwendet. Sie sind in Tabelle B.1 zusammen mit der Herstellungsmethode aufgelistet. Die einzige Ausnahme bilden die für die Photolumineszenzexperimente benutzten Hersamröhren, die nicht käuflich erhältlich sind.

Tabelle B.1: Hersteller der Kohlenstoffnanoröhren

Hersteller	Prozess
Tubes@Rice	HiPco
Nanocyl	CCVD
Nanothinx	CVD
Hersam	CoMoCat

Die Röhren von Tubes@Rice lagen bereits als in Wasser und SDS gelöster Ruß vor. Die Nanoröhren von Nanothinx und Nanocyl wurden als Ruß geliefert und im Labor mit unterschiedlichen Lösungsmitteln vermischt.

In für die Versuche verwendbaren Lösungen sollen die Nanoröhren möglichst gut dispergiert sein, gleichzeitig sollte sie möglichst frei von größeren Rußpartikeln und Katalysatormetallen sein. Daher wird die Mischung aus KNR-Ruß, Lösungsmittel und gegebenenfalls Reinstwasser mit Ultraschall behandelt.

Daraufhin wird die Suspension bei $14000U/min$ zentrifugiert, wodurch sich die schwereren Bestandteile der Lösung (Katalysatoren, amorpher Kohlenstoff) am Boden absetzen. Der obere, leicht trübe Teil der Lösung wird dekantiert und für die Versuche verwendet.

Tabelle B.2 listet die unterschiedlichen verwendeten KNR-Lösungen auf. Sie unterscheiden sich in den verwendeten Lösungsmitteln, der Verdünnung und der Zeiten für Ultraschallbehandlung und Zentrifugierung.

Als Lösungsmittel fanden Sodiumdodecylsulfat (SDS), Isopropanol, Triton-X und Dimethylformamid (DMF) Verwendung.

Für die Verdünnungen wurden die „Stammlösungen“ mit einer entsprechenden Menge Reinstwasser vermischt. Dadurch und auch durch zusätzliche Zentrifugierungen entstehen deutlich klarere KNR-Lösungen.

Tabelle B.2: Lösungen

#	Hersteller	Verd.	Lösungsmittel	Dichte	US	Zentrif.
1	Tubes@Rice	1:1	1wt% SDS	625mg/L	10min	10min
2		1:50	1wt% SDS	12.5mg/L	20min	20min
3		1:100	1wt% SDS	6.25mg/L	20min	20min
4	Nanothinx	1:1	1wt% SDS	100mg/L	10min	10min
5		1:1	Isopropanol	100mg/L	10min	10min
6		1:1	1wt% DMF	100mg/L	10min	10min
7		1:2	1wt% DMF	50mg/L	10min	10min
8	Nanocyl	1:1	0.1wt% TritonX	100mg/L	15min	20min
9		1:1	0.1wt% TritonX	100mg/L	25min	40min
10		1:1	0.1wt% TritonX	100mg/L	35min	60min
11		1:1	1wt% TritonX	100mg/L	10min	20min
12		5:1	1wt% TritonX	500mg/L	15min	20min
13		1:100	Isopropanol	1mg/L	20min	20min

Die Tabelle B.2 listet alle verwendeten KNR-Suspensionen mit den jeweiligen Herstellern der Nanoröhren auf. Die Verdünnungen (Verd.) beziehen sich auf die „Stammlösungen“ mit dem Verhältnis 1 : 1. Die wt%-Zahlen für die Lösungsmittel geben an, wieviel des selben dem Reinstwasser zugesetzt wurde. In der Spalte *Dichte* ist die der Verdünnung entsprechenden Menge KNR-Ruß pro Liter angegeben. In den letzten beiden Spalten steht die Zeit, die die Lösungen in der Zentrifuge (Zentrif.) und unter Ultraschall (US) behandelt wurden. Für die bei den Dielektrophorese-Experimenten verwendeten Lösungen wird auf die entsprechenden Arbeiten verwiesen ([193] und [194]).

Anhang C

Probenlisten

C.1 Proben für Transportexperimente

Tabelle C.1: Probenliste Stromtransport

Probe	Lösung	Menge	Elektr.	Pattern	Substrat	Art
M001	7	1.2 μ L	Ti/Au	Source-Drain	w <i>LiNBO</i> ₃	tom
M007	1	0.4 μ L	Ti/Au	Tripbond	w <i>LiNBO</i> ₃	tom
M008	1	0.4 μ L	Ti/Au	Quintbond	w <i>LiNBO</i> ₃	tom
M010	8	0.4 μ L	Ti/Au	Quintbond	w <i>LiNBO</i> ₃	tom
M016	1	0.4 μ L	Ti/Au	Quintbond	w <i>LiNBO</i> ₃	tom
M019	1	0.6 μ L	Ti/Au	Quintbond	w <i>LiNBO</i> ₃	tom
M021	1	0.4 μ L	Ti/Pd	Quintbond	w <i>LiNBO</i> ₃	tom
M024	1	0.6 μ L	Ti/Pd	Tripbond 2	w <i>LiNBO</i> ₃	tom
M026	1	0.5 μ L	Ti/Pd	Tripbond 2	bl <i>LiNBO</i> ₃	tom
K004	10	0.5 μ L	Pd	Koordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
K005	1	0.5 μ L	Pd	Koordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
K007	10	0.4 μ L	Pd	Koordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
K008	12	0.4 μ L	Pd	Koordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
K009	12	0.4 μ L	Pd	optKoordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
K010	1	0.4 μ L	Pd	optKoordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
K011	1	0.4 μ L	Pd	optKoordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
K014	13	0.4 μ L	Pd	optKoordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
K015	13	0.4 μ L	Pd	optKoordinaten	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
S001	11	0.5 μ L	Pd	Koordinaten	<i>Si/SiO</i> ₂	mot
S002	1	0.4 μ L	Pd	Koordinaten	<i>Si/SiO</i> ₂	mot
S003	1	0.4 μ L	Pd	optKoordinaten	<i>Si/SiO</i> ₂	mot
AE01	3	0.5 μ L	Au	Delay-Lines	bl <i>LiNBO</i> ₃	mot
AE05	3	0.5 μ L	Au	Delay-Lines	bl <i>LiNBO</i> ₃	tom

Die Tabelle C.1 listet die Proben auf, die für die Transportexperimente verwendet wurden.

Die KNR-Lösungen sind in Tabelle B.2 zusammen gestellt.

Die Elektrodenstrukturen definieren sich wie folgt:

Source-Drain:

Das Pattern besteht aus vorprozessierten Source- und Drain-Elektroden ohne Gate mit Zuleitungen und Bondpads. Rechts und links davon sind IDTs zur Ausrichtung der KNR und für Transportexperimente platziert.

Tripbond und Tripbond 2:

Die Strukturen bestehen aus vorprozessierten Source-, Drain- und Gateelektroden mit Zuleitungen und Bondpads. Rechts und links davon sind IDTs zur Ausrichtung der KNR und für Transportexperimente platziert. Der Unterschied zwischen Version 1 und 2 besteht in der Form der Elektroden. In Version 1 handelt es sich um rechteckige Elektroden, in Version 2 sind die Enden der Elektroden rund.

Quintbond:

Dieses Pattern verfügt über 5 vorprozessierte Elektroden, von denen zwei als Source- und Drainelektroden dienen, während die übrigen als Gates genutzt werden können.

Koordinaten:

Diese Proben wurden per e-beam-Lithographie einem Koordinatensystem in Form von Markerkreuzen versehen. Diese wurden in quadratische Blöcke zusammengefasst und der Abstand betrug je nach Probe 10 bis $25\mu m$. Die Elektroden und IDTs wurden für die einzelnen Nanoröhren maßgeschneidert.

optKoordinaten:

Für diese Proben wurden mittels optischer Lithographie IDT mit Wellenlänge $30\mu m$ und Bondpads am Rand der Proben versehen. Danach wurden per e-beam-Lithographie Koordinatenmarker hergestellt. Die Elektroden und weitere IDTs wurden für die einzelnen Nanoröhren maßgeschneidert.

Delay-Lines:

Die Patterns bestehen aus mit optischer Lithographie prozessierten Delay-Lines und nachträglich mit e-beam-Lithographie platzierten Markerkreuzen. Die Elektroden wurden für die einzelnen Nanoröhren maßgeschneidert.

In den letzten beiden Spalten bedeuten die Abkürzungen:

w $LiNBO_3$ = weißes Lithiumniobat

bl $LiNBO_3$ = schwarzes Lithiumniobat

Art = Kontaktierungsmethode

tom = tube-on-metal

mot = metal-on-tube

C.2 Proben für PL-Experimente

Tabelle C.2: Probenliste Photoluminiszenz

Probe	Lösung	Pattern	λ	Marker	Substrat
PL02	Hersam SC	Delay-Lines	$2\mu m$	Gold	bl $LiNbO_3$
PL04	Hersam DNA	optKoordinaten	$30\mu m$	keine	bl $LiNbO_3$
PL06	Hersam DNA	Delay-Lines	$10\mu m$	Gold	bl $LiNbO_3$
PL08	Hersam DNA	Delay-Lines	$10\mu m$	Gold	Quarz
PL012	Hersam DNA	Delay-Lines	$8\mu m$	Gold	bl $LiNbO_3$
			$32\mu m$		

Die für die Photoluminiszenzexperimente verwendeten Proben listet Tabelle C.2 auf.

Die KNR-Lösungen stammen alle von Hersam et al und unterscheiden sich nur in der Art und Weise, wie sie wasserlöslich gemacht wurden:

eine Variante ist die Zugabe von Natriumcholat (Hersam SC), die andere ist die Umwicklung der Röhren mit DNA (Hersam DNA).

Die Strukturen PL02, PL 06 und PL08 bestehen aus jeweils zwei Delay-Lines und Koordinaten-Systemen aus Markerkreuzen zwischen den IDTs. Für PL04 wurde ein bereits vorhandenes Substrat der Sorte *optKoordinate* jedoch ohne Marker verwendet (s.o.).

Auf PL12 stehen die beiden Delay-Lines senkrecht zueinander.

C.3 Substratparameter

Tabelle C.3: SAW-Parameter der verwendeten Substrate für Rayleigh-Wellen (nach [82]).

Material	Kristallschnitt	v_{SAW} [m/s]	K_{eff}^2 [%]	y_0 [mS]	α_1 [V ² /mW]
w $LiNbO_3$	$128^\circ Y - cut$	3860	5.6	0.21	374.29
bl $LiNbO_3$	$128^\circ Y - cut$	3860	5.6	0.21	374.29
Quarz	$36^\circ Y - cut$	3158	0.11	0.87	90.34

Literaturverzeichnis

- [1] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, P. (eds.) *Carbon Nanotubes - Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Springer Verlag, 2001).
- [3] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
- [4] Reich, S., Thomsen, C. & Maultzsch, J. *Carbon Nanotubes - Basic Concepts and Physical Properties* (Wiley-VCH, 2004).
- [5] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, S. C. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [6] Dittmer, S., Nerushev, O. A. & Campbell, E. E. B. Low ambient temperature CVD growth of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* **84**, 243 (2006).
- [7] Moore, A. C. *et al.* Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants. *Nano Lett.* **3**, 1379 (2003).
- [8] Chen, J. *et al.* Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **205**, 2525 (2001).
- [9] Chiang, I. W., Brinson, B. E., Smalley, R. E. & Hauge, J. L. M. R. H. Purification and characterization of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1157 (2001).
- [10] Chattopadhyay, D., Galeska, I. & Papadimitrakopoulos, F. Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes. *Carbon* **40**, 985 (2002).
- [11] Haddon, R. C., Sippel, J., Rinzler, A. G. & Papadimitrakopoulos, F. Purification and separation of carbon nanotubes. *MRS Bulletin* **29**, 252 (2004).
- [12] Kinzel, J. *Niederdimensionaler Ladungstransport in dünnlagigen Graphensystemen* (Universität Augsburg, 2007). Diplomarbeit.
- [13] Charlier, J.-C., Biase, X. & Roche, S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677 (2007).
- [14] Yoon, Y. *et al.* CNTbands, Version 2.2 von 2009 (2006). URL <http://nanohub.org/resources/1838>.

- [15] Yang, L., Anantram, M. P. & Lu, J. P. Band-gap change of carbon nanotubes: Effect of small uniaxial and torsional strain. *Phys. Rev. B* **60**, 13874 (1999).
- [16] White, C. T. & Mintmire, J. W. Density of states reflects diameter in nanotubes. *Nature* **394**, 29 (1998).
- [17] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Trigonal warping effect on carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **61**, 2981 (2000).
- [18] Kleiner, A. & Eggert, S. Curvature, hybridization and STM images of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **64**, 113402 (2001).
- [19] Harutyunyan, A. R. *et al.* Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity. *Science* **326**, 116 (2009).
- [20] O'Connell, M. J. *et al.* Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science* **297**, 593 (2002).
- [21] Fox, M. *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, 2008).
- [22] Itkis, M. E. *et al.* Spectroscopic study of the Fermi level electronic structure of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2**, 155 (2002).
- [23] Lefebvre, J., Maruyama, S. & Finnie, P. Photoluminescence: Science and application. In Jorio, A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. (eds.) *Carbon Nanotubes*, vol. 111 of *Topics Appl. Physics* (Springer-Verlag, 2008).
- [24] Avouris, P., Freitag, M. & Perebeinos, V. Carbon-nanotubes photonics and optoelectronics. *Nature photonics* **2**, 341 (2008).
- [25] Ando, T. Excitons in carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Jap.* **66**, 1066 (1997).
- [26] Spataru, C. D., Ismail-Beigi, S., Benedict, L. X. & Louie, S. G. Quasiparticle energies, excitonic effects and optical absorption spectra of small-diameter single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* **78**, 1129 (2004).
- [27] Wang, F., Dukovic, G., Brus, L. E. & Heinz, T. F. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science* **308**, 838 (2005).
- [28] Perebeinos, V., Tersoff, J. & Avouris, P. Scaling of excitons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257402 (2004).
- [29] Weisman, B., Bachilo, S. M. & Tsyboulski, D. Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution. *Appl. Phys. A* **78**, 1111 (2004).
- [30] Jones, M. *et al.* Extrinsic and intrinsic effects on the excited-state kinetics of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.* **7**, 300 (2007).

- [31] Weisman, B. & Bachilo, S. M. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous solution: An empirical Kataura plot. *Nano Lett.* **3**, 1235 (2003).
- [32] Maarouf, A. A., Kane, C. L. & Mele, E. J. Electronic structure of carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. B* **61**, 11156 (2000).
- [33] Anantram, M. P., Datta, S. & Xue, Y. Coupling of carbon nanotubes to metallic contacts. *Phys. Rev. B* **61**, 14219 (2000).
- [34] Leonard, F. & Tersoff, J. Role of Fermi-level pinning in nanotube Schottky diodes. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4693 (2000).
- [35] Bezryadin, A., Verschueren, A. R. M., Tans, S. J. & Dekker, C. Multiprobe transport experiments on individual single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4036 (1998).
- [36] Shan, B. & Che, K. Ab initio studies of Schottky barriers at metal-nanotube contacts. *Phys. Rev. B* **70**, 233405 (2004).
- [37] Nemec, N., Tomanek, D. & Cuniberti, G. Contact dependence of carrier injection in carbon nanotubes: Ab initio study. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 076802 (2006).
- [38] Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M. & Dai, H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistor. *Nature* **424**, 654 (2003).
- [39] Javey, A. *et al.* High-field quasiballistic transport in short carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 106804 (2004).
- [40] Chen, Z., Appenzeller, J., Knoch, J., Lin, Y. & Avouris, P. The role of metal-nanotube contact in the performance of carbon nanotube field-effect transistors. *Nano Lett.* **5**, 1497 (2005).
- [41] Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T. & Avouris, P. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447 (1998).
- [42] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M. & Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **393**, 49 (1998).
- [43] Avouris, P. Molecular electronics with carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **35**, 1026 (2002).
- [44] Leonard, F. & Talin, A. A. Size-dependent effects on electrical contacts to nanotubes and nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026804 (2006).
- [45] Heinze, S., Martel, J. T. R., Derycke, V., Appenzeller, J. & Avouris, P. Carbon nanotubes as schottky barrier transistors. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).

- [46] Ke, S.-H., Yang, W. & Baranger, H. U. Nanotube-metal junctions: 2- and 3-terminal electrical transport. *J. Chem. Phys.* **124**, 181102 (2006).
- [47] Leonard, F. & Tersoff, J. Dielectric response of semiconducting carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4835 (2002).
- [48] Zhang, Y. & Dai, H. Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3015 (2000).
- [49] Kim, W. *et al.* Electrical contacts to carbon nanotubes down to 1 nm in diameter. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173101 (2005).
- [50] Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J. & Avouris, P. Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates. *Nano Lett.* **1**, 453 (2001).
- [51] Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J. & Avouris, P. Controlled doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2773 (2002).
- [52] Kang, D. & Park, W. Electrical responses by effects of molecular adsorption on channel and junctions of carbon nanotube field effect transistors. *J. Phys. D* **41**, 102007 (2008).
- [53] Kim, W. *et al.* Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors. *Nano Lett.* **3**, 193 (2003).
- [54] Vijayaraghavan, A. *et al.* Ultra-large-scale directed assembly of single-walled carbon nanotube devices. *Nano Lett.* **7**, 1556 (2007).
- [55] Lee, J.-O. *et al.* Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method. *J. Phys. D* **33**, 1953 (2000).
- [56] Yaish, Y. *et al.* Electrical nanoprobng of semiconducting carbon nanotubes using an atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 046401 (2004).
- [57] Woo, Y., Duesberg, G. S. & Roth, S. Reduced contact resistance between an individual single-walled carbon nanotube and a metal electrode by a local point annealing. *Nanotech.* **18**, 095203 (2007).
- [58] Maki, H., Suzuki, M. & Ishibashi, K. Local change of carbon nanotube-metal contacts by current flow through electrodes. *Jap. J. Appl. Phys.* **43**, 2027 (2004).
- [59] Dong, L. *et al.* Effects of local Joule heating on the reduction of contact resistance between carbon nanotubes and metal electrodes. *J. Appl. Phys.* **101**, 024320 (2007).
- [60] Martel, R. *et al.* Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256805 (2001).

- [61] Wautelet, M. & Duvivier, D. The characteristic dimensions of the nano-world. *Eur. J. Phys.* **28**, 953 (2007).
- [62] Schroeder, K. Elektronen in Quantenpunkten. In *Physik der Nanostrukturen, IFF Ferienkurs 1998* (Forschungszentrum Jülich, 1998).
- [63] Datta, S. *Electrical transport in mesoscopic systems* (Cambridge University Press, 1995).
- [64] Bockrath, M., Cobden, D. H., Liu, J., Rinzler, A. G. & Smalley, R. E. Luttinger liquid behaviour in carbon nanotubes. *arXiv:cond-mat/9812233v1* (1998).
- [65] Leonard, F. & Tersoff, J. Multiple functionality in nanotube transistors. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 258302 (2002).
- [66] Grabert, H. & Devoret, M. H. *Single electron tunneling: Coulomb blockade phenomena in nanostructure* (Plenum, 1992).
- [67] Beenakker, C. W. J. Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Phys. Rev. B* **44**, 1646 (1991).
- [68] Kouwenhoven, L. P., Austing, D. G. & Tarucha, S. Few electron quantum dots. *Rep. Prog. Phys* **64**, 701 (2001).
- [69] Tans, S. J. *et al.* Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature* **386**, 474 (1997).
- [70] Sapmaz, S. *et al.* Electronic excitation spectrum of metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **71**, 153402 (2005).
- [71] Liang, W., Bockrath, M. & Park, H. Shell filling and exchange coupling in metallic single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126801 (2002).
- [72] Kuemmeth, F., Ilani, S., Ralph, D. C. & McEuen, P. L. Coupling of spin and orbital motion of electrons in carbon nanotubes. *Nature* **452**, 448 (2008).
- [73] Nygard, J., Cobden, D. H., Bockrath, M., McEuen, P. L. & Lindelof, P. E. Electrical transport measurements on single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* **69**, 297 (1999).
- [74] Ruzin, I. M., Chandrasekhar, C., Levin, E. I. & Glazman, L. I. Stochastic Coulomb blockade in a double-dot system. *Phys. Rev. B* **45**, 13469 (1992).
- [75] Jorgensen, H. I., Grove-Rasmussen, K., Hauptmann, J. R. & Lindelof, P. E. Single wall carbon nanotube double quantum dot. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 232113 (2006).
- [76] Sapmaz, S., Meyer, C., Beliczynski, P., Jarillo-Herrero, P. & Kouwenhoven, L. P. Excited state spectroscopy in carbon nanotube double quantum dots. *Nano Lett* **6**, 1350 (2006).

- [77] Maksym, P. A. & Chakraborty, T. Quantum dots in a magnetic field: Role of electron-electron interactions. *Phys. Rev. Lett* **65**, 108 (1990).
- [78] Jarillo-Herrero, P., Sapmaz, S., Dekker, C., Kouwenhoven, L. P. & van der Zant, H. S. J. Electron-hole symmetry in a semiconducting carbon nanotube quantum dot. *Nature* **429**, 389 (2004).
- [79] Jarillo-Herrero, P. *et al.* Electronic transport spectroscopy of carbon nanotubes in a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 156802 (2005).
- [80] Liang, W. *et al.* Fabry-perot interference in a nanotube electron waveguide. *Nature* **411**, 665 (2001).
- [81] Rayleigh, L. J. W. S. On waves propagated along the plane surface of an elastic solid. *Proceedings of the London Mathematical Society* **17**, 4 (1885).
- [82] Datta, S. *Surface Acoustic Wave Devices* (Prentice-Hall, 1986).
- [83] Ash, E. A. & Paige, E. G. S. (eds.) *Rayleigh-Wave - Theory and Application*. Springer Series on wave phenomena (Springer Verlag, 1985).
- [84] Hashimoto, K. (ed.) *Surface acoustic wave devices in telecommunications* (Springer Verlag, 2000).
- [85] Lang, S. B. Pyroelectricity: From ancient curiosity to modern imaging tool. *Physics Today* **58**, 31 (2005).
- [86] Bordui, P. F. *et al.* Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance. *J. Appl. Phys.* **85**, 3766 (1999).
- [87] Crystal Technology Inc., pers. Kommunikation.
- [88] Parmenter, R. H. The acousto-electric effect. *Phys. Rev.* **89**, 990 (1953).
- [89] Weinreich, G. Acoustodynamic effects in semiconductors. *Phys. Rev.* **104**, 321 (1956).
- [90] Weinreich, G. & Winter, H. G. Observation of the acoustoelectric effect. *Phys. Rev.* **106**, 1104 (1957).
- [91] Weinreich, G., Sanders, T. M. & Winter, H. G. Acoustoelectric effect in n-type germanium. *Phys. Rev.* **114**, 33 (1959).
- [92] Mason, W. P. Ultrasonic attenuation due to lattice-electron interaction in normal conducting metals. *Phys. Rev.* **97**, 557 (1955).
- [93] Morse, R. W. Ultrasonic attenuation in metals by electron relaxation. *Phys. Rev.* **97**, 1716 (1955).
- [94] Wixforth, A., Kotthaus, J. P. & Weimann, G. Quantum oscillations in the surface-acoustic-wave attenuation caused by a two-dimensional electron system. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2104 (1986).

- [95] Wixforth, A. *et al.* Surface acoustic waves on GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures. *Phys. Rev. B* **40**, 7874 (1989).
- [96] Govorov, A. O. *et al.* Nonlinear acoustoelectric transport in a two-dimensional electron system. *Phys. Rev. B* **62**, 2659 (2000).
- [97] Talyanskii, V. I. *et al.* Single-electron transport in a one-dimensional channel by high-frequency surface acoustic waves. *Phys. Rev. B* **56**, 15180 (1997).
- [98] Aizin, G. R., Gumbs, G. & Pepper, M. Screening of the surface-acoustic-wave potential by a metal gate and the quantization of the acoustoelectric current in a narrow channel. *Phys. Rev. B* **58**, 1089 (1998).
- [99] Shilton, J. M. *et al.* High-frequency single-electron-transport in a quasi-one-dimensional GaAs channel induced by surface acoustic waves. *J. Phys. Condens. Mat.* **8**, L531 (1996).
- [100] Rotter, M. *Wechselwirkungen zwischen Oberflächenwellen und zweidimensionalen Elektronensystemen in LiNbO₃/GaAs-Schichtstrukturen* (Ludwigs-Maximilians-Universität München, 1999). Doktorarbeit.
- [101] Govorov, A. O., Kalameitsev, A. V., Kovalev, V. M., Kutschera, H.-J. & Wixforth, A. Self-induced acoustic transparency in semiconductor quantum films. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 226803 (2001).
- [102] Govorov, A. O., Kalameitsev, A. V. & Kovalev, V. M. Quantum wires and dots driven by intense surface acoustic waves and the quantum attenuation of sound in an electron plasma. *arxiv:cond-mat/0101227v4* (2002).
- [103] Ilisavskii, Y. *et al.* Anomalous acoustoelectric effect in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ films. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 146602 (2001).
- [104] Hörner, A. *Untersuchungen von Metall-Isolator-Übergängen mit Oberflächenwellen* (Universität Augsburg, 2005). Doktorarbeit.
- [105] Weinreich, G. Ultrasonic attenuation by free carriers in germanium. *Phys. Rev.* **107**, 317 (1957).
- [106] Gurevich, V. L., Pevzner, V. B. & Iafrate, G. J. Giant quantum oscillations of acoustoelectric effect in nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3881 (1996).
- [107] Krupke, R. *et al.* Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields. *Appl. Phys. A* **76**, 397 (2003).
- [108] Krupke, R., Hennrich, F., von Löhneysen, H. & Kappes, M. M. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science* **301**, 344 (2003).
- [109] Krupke, R., Hennrich, F., Weber, H. B., Kappes, M. M. & von Löhneysen, H. Simultaneous deposition of metallic bundles of single-walled carbon nanotubes using AC-dielectrophoresis. *Nano Lett.* **3**, 1019 (2003).

- [110] Hughes, M. P. AC electrokinetics: Applications for nanotechnology. *Nanotech.* **11**, 124 (2000).
- [111] Wang, X.-B., Huang, Y., Becker, F. F. & Gascoyne, P. R. C. A unified theory of dielectrophoresis and travelling wave dielectrophoresis. *J. Phys. D* **27**, 1571 (1994).
- [112] Dimaki, M. & Boggild, P. Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: A numerical study. *Nanotech.* **15**, 1095 (2004).
- [113] Banerjee, S. *et al.* Precise positioning of single-walled carbon nanotubes by AC dielectrophoresis. *J. Vac. Sci. Tec. B* **24**, 3173 (2006).
- [114] Dong, L. *et al.* Floating-potential dielectrophoresis-controlled fabrication of single-carbon-nanotube transistors and their electrical properties. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13148 (2005).
- [115] Krupke, R., Hennrich, F., Kappes, M. M. & von Löhneysen, H. Surface conductance induced dielectrophoresis of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.* **4**, 1395 (2004).
- [116] Padmaraj, D. *et al.* Parallel and orthogonal E-field alignment of single-walled carbon nanotubes by AC dielectrophoresis. *Nanotech.* **20**, 035201 (2009).
- [117] Li, J., Zhang, Q., Peng, N. & Zhu, Q. Manipulation of carbon nanotubes using AC dielectrophoresis. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 153116 (2005).
- [118] Strobl, C. J., Schäfflein, C., Beierlein, U., Ebbecke, J. & Wixforth, A. Carbon nanotube alignment by surface acoustic waves. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1427 (2004).
- [119] Maisch, S. *Transportmessungen an halbleitenden eindimensionalen Nanokristallen* (Universität Augsburg, 2006). Masterarbeit.
- [120] Wind, S. J., Appenzeller, J., Martel, R., Derycke, V. & Avouris, P. Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes. *Appl. Phys. Lett* **80**, 3817 (2002).
- [121] Dürkop, T., Kim, B. M. & Fuhrer, M. S. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes. *J Phys Cond. Mat.* **16**, R553 (2004).
- [122] Chico, L., Crespi, V. H., Benedict, L. X., Louie, S. G. & Cohen, M. L. Pure carbon nanoscale devices: Nanotube heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971 (1996).
- [123] Chico, L., Benedict, L. X., Louie, S. G. & Cohen, M. L. Quantum conductance of carbon nanotubes with defects. *Phys. Rev. B* **54**, 2600 (1996).

- [124] Yao, Z., Kane, C. L. & Dekker, C. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2941 (2000).
- [125] Park, J. Y. *et al.* Intertubecoupling in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.* **4**, 517 (2004).
- [126] Yao, Z., Postma, H., Balents, L. & Dekker, C. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature* **402**, 273 (2002).
- [127] Yamada, T. Modeling of kink-shaped carbon-nanotube schottky diode with gate bias modulation. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4027 (2002).
- [128] Collins, P. G., Zettl, A., Bando, H., Thess, A. & Smalley, R. E. Nanotube nanodevice. *Science* **278**, 100 (1997).
- [129] Qian, H. *et al.* Near-field imaging and spectroscopy of electronic states in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Stat. Sol. B* **243**, 13 (2006).
- [130] Zhao, J., Han, J. & Lu, J. P. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles. *Phys. Rev. B* **65**, 193401 (2002).
- [131] Suzuki, S., Bower, C., Watanabe, Y. & Zhou, O. Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 4007 (2000).
- [132] Shirashi, M. & Ata, M. Work function of carbon nanotubes. *Carbon* **39**, 1913 (2001).
- [133] Moriyama, S. *et al.* Electrical transport in semiconducting carbon nanotubes. *Physica E* **24**, 46 (2004).
- [134] Ohno, Y., Asai, Y., Maehashi, K., Inoue, K. & Matsumoto, K. Room-temperature-operating carbon nanotube single-hole transistors with significantly small gate and tunnel capacitances. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 053112 (2009).
- [135] Maehashi, K. *et al.* Formation of single quantum dot in single-walled carbon nanotube channel using focused-ion-beam technique. *Appl Phys. Lett.* **90**, 023103 (2007).
- [136] McEuen, P. L., Bockrath, M., Cobden, D. H., Yoon, Y.-G. & Louie, S. G. Disorder, pseudospins, and backscattering in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5098 (1999).
- [137] Gao, B., Glattli, D. C., Plaças, B. & Bachtold, A. Cotunneling and one-dimensional localization in individual disordered single-wall carbon nanotubes: Temperature dependence of the intrinsic resistance. *Phys. Rev. B* **74**, 085410 (2006).
- [138] Zhou, Z., Jin, R., Eres, G., Subedi, A. & Mandrus, D. Control of electron transport related defects in in situ fabricated single wall carbon nanotube devices. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 133124 (2006).

- [139] Holm, J. V. *et al.* Gate-dependent tunneling-induced level shifts observed in carbon nanotube quantum dots. *Phys. Rev. B* **77**, 161406 (2008).
- [140] Avouris, P., Hertel, T., an T Schmidt, R. M., Shea, H. R. & Walkup, R. E. Carbon nanotubes: nanomechanics, manipulation and electronic devices. *Appl. Sur. Sci.* **141**, 201 (1999).
- [141] Ando, T. Theory of transport in carbon nanotubes. *Semicond. Sci. Technol.* **15**, R13 (2000).
- [142] Kanda, A., Uryu, S., Tsukagoshi, K., Ootuka, Y. & Aoyagi, Y. Magnetic field dependence of Coulomb oscillations in metal/multi-wall carbon nanotube/metal structures. *Physica B* **323**, 246 (2002).
- [143] Bockrath, M. *et al.* Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. *Science* **275**, 1922 (1997).
- [144] Zimbovskaya, N. A. Electron transport through a quantum dot in the Coulomb blockade regime: Nonequilibrium Green's function based model. *Phys. Rev. B* **78**, 035331 (2008).
- [145] Buchs, G. *et al.* Electron scattering in intratube quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 245506 (2009).
- [146] Stahl, H., Appenzeller, J., Martel, R., Avouris, P. & Lengeler, B. Intertube-coupling in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5186 (2000).
- [147] Banin, U. & Millo, O. Tunneling and optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 465 (2003).
- [148] Venema, L. C. *et al.* Imaging electron wave functions of quantized energy levels in carbon nanotubes. *Science* **283**, 11156 (2000).
- [149] Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P. & Lieber, C. M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* **391**, 62 (1998).
- [150] Wildöer, J. W. G., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E. & Dekker, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **391**, 59 (1998).
- [151] Rotter, M., Kalameitsev, A. V., Govorov, A. O., Ruile, W. & Wixforth, A. Charge conveyance and nonlinear acoustoelectric phenomena for intense surface acoustic waves on a semiconductor quantum well. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2171 (1999).
- [152] Ebbecke, J. *et al.* Acoustic charge transport in GaN nanowires. *Nanotechnology* **19**, 275708 (2008).

- [153] Thouless, D. J. Quantization of particle transport. *Phys. Rev. B* **27**, 6083 (1983).
- [154] Fletcher, N. E. *et al.* Quantized acoustoelectric current transport through a static quantum dot using a surface acoustic wave. *Physical Review B* **68**, 245310 (2003).
- [155] Ebbecke, J. *et al.* Quantized charge pumping through a quantum dot by surface acoustic waves. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4319 (2004).
- [156] Talyanskii, V. I., Novikov, D. S., Simons, B. D. & Levitov, L. S. Quantized adiabatic charge transport in a carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276802 (2001).
- [157] Leek, P. J. *et al.* Charge pumping in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 256802 (2005).
- [158] Buitelaar, M. R. *et al.* Charge pumping and current quantization in surface acoustic-wave-driven carbon nanotube devices. *Semicond. Sci. Technol.* **21**, S69–S77 (2006).
- [159] Ebbecke, J., Strobl, C. J. & Wixforth, A. Acoustoelectric current transport through single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **70**, 233401 (2004).
- [160] Würstle, C., Ebbecke, J., Regler, M. E. & Wixforth, A. Quantized current in carbon nanotube quantum dots by surface acoustic waves. *New J. Phys.* **9**, 73 (2007).
- [161] Bödefeld, C. *Opto-Akustisches Pumpen von Halbleiter-Quantenpunkten* (Ludwig-Maximilians-Universität München, 2003). Doktorarbeit.
- [162] Kutschera, H.-J. *Lineare und nichtlineare akustophotoelektrische Wechselwirkung* (Ludwig-Maximilians-Universität München, 2003). Doktorarbeit.
- [163] Lüer, L. *et al.* Size and mobility of excitons in (6,5) carbon nanotubes. *Nature physics* **5**, 54 (2009).
- [164] Spataru, C. D., Ismail-Beigi, S., Capaz, R. B. & Louie, S. G. Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247402 (2005).
- [165] Perebeinos, V., Tersoff, J. & Avouris, P. Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes. *Nano Lett.* **5**, 2495 (2005).
- [166] Hagen, A. *et al.* Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 197401 (2005).
- [167] Wang, F., Dukovic, G., Brus, L. E. & Heinz, T. F. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177401 (2004).

- [168] Gokus, T. *et al.* Exciton decay dynamics in individual carbon nanotubes at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 153116 (2008).
- [169] Cognet, L. *et al.* Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science* **316**, 1465 (2007).
- [170] Georgi, C. *et al.* Photoinduced luminescence blinking and bleaching in individual single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Chem.* **9**, 1460 (2000).
- [171] Hertel, T. *et al.* Spectroscopy of single- and double-wall carbon nanotubes in different environments. *Nano Lett.* **5**, 511 (2005).
- [172] Hagen, A., Moos, G. & Hertel, V. T. Electronic structure and dynamics of optically excited single-wall carbon nanotubes. *Appl. Phys A* **78**, 1137 (2004).
- [173] Ohno, Y., Kishimoto, S. & Mizutani, T. Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes in field-effect transistors. *Nanotechnology* **17**, 549 (2006).
- [174] Zhao, H. & Mazumdar, S. Electron-electron interaction effects on the optical excitations of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 157402 (2004).
- [175] Perebeinos, V. & Avouris, P. Effect of exciton-phonon coupling on the calculated optical absorption of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027402 (2005).
- [176] Perebeinos, V. & Avouris, P. Phonon and electronic non-radiative decay mechanisms of excitons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057401 (2008).
- [177] Vita, A. D., Charlier, J. C., Blase, X. & Car, R. Electronic structure at carbon nanotube tips. *Appl. Phys A* **68**, 283 (1999).
- [178] Qian, H. *et al.* Exciton transfer and propagation in carbon nanotubes studied by near-field optical microscopy. *Phys. Stat. Sol. B* **245**, 2243 (2008).
- [179] Mohite, A., Lin, J.-T., Sumanasekera, G. & Alphenaar, B. W. Field-enhanced photocurrent spectroscopy of excitonic states in single-wall carbon nanotubes. *Nano Lett.* **6**, 1369 (2006).
- [180] Carroll, D. L. *et al.* Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2811 (1997).
- [181] Reich, S., Dworzak, M., Hoffmann, A., Thomsen, C. & Strano, M. S. Excited-state carrier lifetime in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **71**, 033402 (2005).

- [182] Tan, P. H. *et al.* Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotube bundles: Evidence for exciton energy transfer. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137402 (2007).
- [183] Perebeinos, V. & Avouris, P. Exciton ionization, Franz-Keldysh and Stark effects in carbon nanotubes. *Nano Lett.* **7**, 609 (2007).
- [184] Takenobu, T., Murayama, Y. & Iwasa, Y. Optical evidence of Stark effect in single-walled carbon nanotube transistors. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 263510 (2006).
- [185] Naumov, A. V., Bachilo, S. M., Tsyboulski, D. A. & Weisman, R. B. Electric field quenching of carbon nanotube photoluminescence. *Nano Lett.* **8**, 1527 (2008).
- [186] Steiner, M. *et al.* Gate-variable light absorption and emission in a semiconducting carbon nanotube. *Nano Lett.* **9**, 3477 (2009).
- [187] Arnold, M. S., Green, A. A., Hulvat, J. F., Stupp, S. I. & Hersam, M. C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnol.* **1**, 60 (2006).
- [188] Green, A. A. & Hersam, M. C. Ultracentrifugation of single-walled nanotubes. *Mater. Today* **10**, 59 (2007).
- [189] Zheng, M. *et al.* DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature Materials* **2**, 338 (2003).
- [190] Freitag, M., Martin, Y., Misewich, J. A., Martel, R. & Avouris, P. Photoconductivity of single carbon nanotubes. *Nano Lett.* **3**, 1067 (2003).
- [191] Avouris, P., Freitag, M. & Perebeinos, V. Carbon-nanotube optoelectronics. In Jorio, A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. (eds.) *Carbon Nanotubes*, vol. 111 of *Topics Appl. Physics* (Springer-Verlag, 2008).
- [192] Hertel, T. *et al.* Intersubband decay of 1-D exciton resonances in carbon nanotubes. *Nano Lett.* **8**, 87 (2008).
- [193] Huth, S. *Kontaktierung von Kohlenstoffnanoröhren durch Dielektrophorese* (Universität Augsburg, 2008). Diplomarbeit.
- [194] Majumder, A. *Low contact resistance for dielectrophoretically aligned carbon nanotubes* (Universität Augsburg, 2008). Masterarbeit.

Danksagungen

Prof. Dr. Achim Wixforth möchte ich danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Arbeit in einer hervorragenden Arbeitsatmosphäre anzufertigen. Er hatte immer ein offenes Ohr für Fragen, Wünsche und Probleme und war ein steter Quell von Anregungen und Ideen. Auch möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christine Kuntscher für die Übernahme der Zweitbegutachtung meiner Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Prof. Dr. Jens Ebbecke und Dr. Hubert J. Krenner für die immer motivierende, inspirierende und intensive Betreuung meiner Arbeit.

Ein herzliches Dankeschön an die Herren Alexander Hupfer, Dipl-Phys. Jörg Kinzel und Dipl-Phys. Marcin Malecha und Frau M.Sc. Simone Maisch für eine Menge Spaß, kollegiale Zusammenarbeit und Übernachtungsmöglichkeiten in den letzten Jahren.

Nicht zu vergessen sind natürlich die Herren Dipl-Phys. Daniel Fuhrmann, Florian Schüle in und Stefan Völk und Frau Dr. Kerstin Thorwarth, sowie alle anderen aktuellen und ehemaligen Mitglieder unseres Lehrstuhls. Vielen Dank für die gute Stimmung, die Hilfe und die vielen Gespräche im Kaffeezimmer.

Besonders bedanken möchte ich mich dabei bei Dipl-Phys. Steven Huth und M.Sc. Anindya Majumder, die ich in ihren Abschlussarbeiten betreuen durfte und deren Ergebnisse teilweise in diese Arbeit eingeflossen sind.

Vielen Dank auch an Prof. Dr. Achim Hartschuh und Dipl-Chem. Miriam Böhmeler für die tolle Zusammenarbeit bei den Experimenten zur Photolumineszenz.

Ein Dankeschön auch meinen Studienkollegen, die mich über die Jahre durch Studium und Promotion begleitet haben: Frau Dipl-Phys. Bianca Haberl, Herr Dr. Robert Miller, Herr Dipl-Phys. Stefan Nuschele, Herr Dipl-Phys. Benjamin Schmid und Herr Dr. Daniel Steppich

Auch beim „wissenschaftsstützenden“ Personal möchte ich mich für die viele Unterstützung bedanken, die ich während meiner Arbeit erfahren habe: Frau Funda Cevik, Frau Sidonie Lieber, Herr Andreas Spörhase und Frau Olga Ustinov

Schließlich und endlich möchte ich mich auch bei meinen Eltern Rosemarie und Egid Regler und meinen Brüdern Andreas und Jürgen Regler bedanken für den vielen Rückhalt, den sie mir gegeben haben und durch den mein Studium und die Promotion erst möglich wurden.

Meiner Freundin Claudia Liedl sage ich das größte Dankeschön. Dafür dass sie mir ein sicherer Halt ist im Leben und diesem mehr Tiefe verleiht, und für ihre inspirierende Begeisterungsfähigkeit.

Lebenslauf

Name: Markus Regler
Geburtsdaten: 21.01.1979 in Ingolstadt
Familienstand: ledig

Schul Ausbildung

09/1984-07/1989 Grundschule Denkendorf
09/1989-06/1998 Gnadenthal-Gymnasium Ingolstadt
06/1998 Allgemeine Hochschulreife

09/1998-08/1999 Grundwehrdienst, Sanitätsakademie der Bundeswehr, München

Studium

10/1999-12/2005 Studium der Physik, Universität Augsburg
12/2004-08/2005 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentelle Plasmaphysik,
Universität Augsburg
mit dem Thema „Messung ausgewählter Übergänge
im Wasserstoffmolekül und Vergleich mit Rechnungen“
12/2005 Abschluss: Diplom-Physiker Univ.

02/2006-08/2009 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Experimentalphysik 1,
Universität Augsburg
ab 01/2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter AK Hartschuh,
Ludwig-Maximilians-Universität München